This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

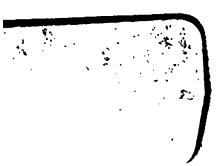
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06272301 4



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

1178

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLIII.

NEW YORK
PUBLIC
PARIS LIBRARY

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

1855.

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLIII.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

1855.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATION

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES MÉTAUX,

ET EN PARTICULIER

SUR L'ALUMINIUM ET SUR UNE NOUVELLE FORME DU SILICIUM;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 14 août 1854.

§ I. — *De la place que doivent occuper le zinc et l'aluminium dans la série des métaux.*

Les principes d'une classification naturelle des métaux ont jusqu'ici échappé aux efforts de tous les chimistes qui se sont occupés de cette question si importante et sur laquelle je crois devoir appeler l'attention.

Il faudrait trouver à chaque métal un caractère saillant, qui permît d'en conclure facilement les propriétés essentielles des corps simples qu'on doit grouper autour de lui, de manière que dans la famille ainsi constituée les affinités chimiques fondamentales, le mode des combinaisons analogues des divers composés possédassent un grand degré de similitude. A défaut de ce caractère, on peut successivement soumettre chaque métal à quelques réactions convenablement choisies, et classer d'après les résultats. C'est

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1855.

Annales

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY ASTOR, LENOX TILDEN FOUNDATIONS

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

1718

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLIII.

NEW YORK PUBLIC

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

1855.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATION

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES MÉTAUX,

ET EN PARTICULIER

SUR L'ALUMINIUM ET SUR UNE NOUVELLE FORME DU SILICIUM;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 14 août 1854.

§ I. — *De la place que doivent occuper le zinc et l'aluminium dans la série des métaux.*

Les principes d'une classification naturelle des métaux ont jusqu'ici échappé aux efforts de tous les chimistes qui se sont occupés de cette question si importante et sur laquelle je crois devoir appeler l'attention.

Il faudrait trouver à chaque métal un caractère saillant, qui permît d'en conclure facilement les propriétés essentielles des corps simples qu'on doit grouper autour de lui, de manière que dans la famille ainsi constituée les affinités chimiques fondamentales, le mode des combinaisons analogues des divers composés possédassent un grand degré de similitude. A défaut de ce caractère, on peut successivement soumettre chaque métal à quelques réactions convenablement choisies, et classer d'après les résultats. C'est

ainsi que M. Thenard, en déterminant la résistance qu'opposent à l'action combinée de l'oxygène ou de l'eau et de la chaleur tous les métaux connus, les a ordonnés par groupes bien compactes, dans lesquels la plupart des espèces se trouvent très-rationnellement rapprochées, si bien que la classification de M. Thenard est universellement adoptée. On ne pouvait mieux choisir les agents qui servent à établir ces comparaisons : ce sont eux que la nature, dans les époques géologiques les plus récentes, a le plus souvent employés pour amener les matières minérales à leur état actuel, et qu'elle emploie pour les modifier journellement. Ce sont aussi les agents utilisés le plus fréquemment dans l'industrie et dans nos laboratoires.

Cependant il existe un certain nombre de métaux, plus ou moins bien connus, dont la place reste indécise dans les sections adoptées par M. Thenard : et cela devait être, si la nature procède toujours par transitions, comme le dit Linné : *Natura non facit saltus*. Ce sont surtout ces matières intermédiaires qu'il est important de bien connaître avant de leur assigner un rang parmi les métaux. Ce genre d'études, pour lesquelles j'ai rassemblé déjà un grand nombre d'observations et d'expériences, m'a semblé digne d'intérêt. On remarquera que les métaux rares constituent surtout ces matières intermédiaires, comme si le défaut de propriétés chimiques bien caractérisées était en rapport avec la cause pour laquelle ils sont parvenus en si petite quantité jusqu'à la surface de la terre.

L'aluminium a été pris pour le type des métaux terreux, et placé sous ce titre dans une section spéciale, composée de corps simples dont les propriétés sont à peine connues, si bien que bon nombre d'entre eux pourraient n'être pas des métaux. En tous cas, la propriété caractérisque de décomposer l'eau à 100 degrés n'appartient ni à l'aluminium, ni au glucynium que M. Debray vient d'étudier avec le plus grand soin dans le laboratoire de l'Ecole Normale.

Je crois donc que cette section pourra bien être supprimée plus tard, si les expériences auxquelles j'ai fait allusion ne m'ont pas trompé. Pour le moment, je pense que l'aluminium doit être placé à côté du fer avec lequel il a la plus grande analogie, à condition que l'on éloigne du fer le manganèse, comme le font beaucoup d'auteurs, et le zinc, comme je le propose : alors, on aura un groupe très-naturel, composé de l'aluminium, du chrome, du fer, du nickel, du cobalt.

Le zinc et le magnésium me paraissent avoir des analogies telles, que ces deux métaux ne peuvent être séparés : on admet aujourd'hui que le zinc décompose l'eau sensiblement à la température de 100 degrés. Mais de plus, malgré l'opinion commune, l'oxyde de zinc n'est pas plus que la magnésie décomposable par l'hydrogène. On peut vérifier ce fait sur de l'oxyde de zinc pur que l'on introduit, au moyen d'une nacelle, dans un tube de porcelaine violemment chauffé ; en faisant passer un courant d'hydrogène, on remarque que, non-seulement l'oxyde de zinc ne se réduit pas, mais qu'il se volatilise en formant une sorte de cadmies artificielles, assemblage de cristaux où l'on aperçoit le pointement rhomboédrique du zinc oxydé. J'ai publié, il y a deux ans, une méthode analytique fondée sur cette propriété que M. Debray a vérifiée depuis par de nombreuses expériences faites au laboratoire de l'Ecole Normale ; il a vu, en outre, que l'oxyde de zinc résistait à l'action réductrice du gaz des marais, au milieu duquel il se volatilise entièrement. D'après cela, je crois qu'on a mal compris les phénomènes qui se passent dans la fabrication du zinc où, comme on le sait, on mélange grossièrement le minerai oxydé et le charbon, et on chauffe fortement pour obtenir la distillation du métal. On a attribué à une sorte de cémentation la réduction de l'oxyde de zinc qui n'est pas immédiatement au contact du charbon. C'est difficile à admettre, puisque l'oxyde de carbone ne réduit pas

l'oxyde de zinc comme il réduit l'oxyde de fer. Il est certain pourtant que, dès le début de l'opération, il se forme de l'oxyde de carbone à tous les points où l'oxyde de zinc touche le charbon. Je pense que dans le courant de ce gaz, comme dans l'hydrogène, l'oxyde de zinc se volatilise, et rencontrant le charbon, s'y réduit par une opération précisément inverse de la cémentation.

Si l'on veut bien consentir pour le moment à mettre ensemble dans un groupe distinct l'aluminium, le chrome, le fer, le nickel et le cobalt, on trouvera pour tous ces métaux une cause de rapprochement assez inattendue. Ils sont tous inattaquables par l'acide nitrique plus ou moins concentré, et présentent, à divers degrés, le phénomène de la passivité. L'aluminium et le chrome résistent à l'action de l'acide nitrique faible, le fer n'est passif que dans l'acide concentré; il en est de même pour le nickel et le cobalt où la résistance à l'action de l'acide s'annule sous de très-faibles influences. Ces deux métaux forment le passage au manganèse.

Dans les combinaisons chimiques, où la réaction est déterminée pour la nature et l'intensité par l'affinité des corps qui s'unissent, la stabilité du composé résultant est en raison directe de l'énergie de la réaction, et pourrait servir à la mesurer. C'est ainsi que le zinc décomposera l'eau avec rapidité en présence de l'acide sulfurique, et qu'on pourra prévoir la stabilité du sulfate de zinc et en conclure une affinité considérable entre les éléments de ce sel. Ceci posé, on remarque que dans l'acide nitrique faible il peut se former des nitrates de protoxydes de nickel, de cobalt et de fer, combinaisons très-stables (excepté le nitrate de protoxyde de fer en présence d'un excès d'acide): le nickel, le cobalt et le fer se dissoudront donc dans l'acide nitrique faible avec une grande facilité. Il n'en est pas de même de l'aluminium et du chrome dont les protoxydes ne peuvent exister en présence de l'acide nitrique; en outre, les nitrates des sesquioxydes sont d'une instabilité excessive :

leur production ne pourra donc entrainer ni la décomposition de l'eau, ni la décomposition de l'acide nitrique pour opérer l'oxydation du métal, et la réaction n'aura pas lieu. Le même raisonnement s'applique au fer, au nickel et au cobalt en présence de l'acide nitrique concentré : l'affinité des sesquioxydes, qui pourraient seuls se former, est insuffisante à déterminer la décomposition, soit de l'acide, soit de l'eau, dont les éléments sont si étroitement unis en présence d'un acide concentré ou anhydre. La passivité, qui est absolue pour l'aluminium et le chrome, très-forte pour le fer en présence de l'acide concentré, est à peine accusée pour le nickel et le cobalt, comme l'a si bien établi M. Nicklès (*voyez* tome XXXV, page 206, du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série), et cesse de se manifester dans les circonstances même où les sesquioxydes ne pourraient exister.

Ces considérations mettront peut-être sur la voie d'une explication complète de la passivité, au moins de la partie chimique du phénomène.

§ II. — *De l'aluminium et de ses propriétés.*

L'aluminium n'est connu que par les beaux travaux de M. Wöhler (1), qu'aucun chimiste n'ignore aujourd'hui, puisqu'ils ont passé dans les livres les plus élémentaires. Un extrait de ses mémorables expériences serait ici inutile : je puis, en cette circonstance, exposer tout de suite le résultat de mes observations sur des masses assez considérables du métal découvert par M. Wöhler, en donnant un peu plus loin la raison de nos dissidences sur quelques points importants.

L'aluminium est un métal d'un beau blanc, à peine un peu bleuâtre par rapport à l'argent qui, on le sait, réfléchit la lumière en lui donnant une légère teinte jaune. La couleur de l'aluminium fortement écroui présente cette teinte bleue

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, tome XXXVII, page 66, 1828; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LIII, page 422.

avec un peu plus d'intensité. Cette influence de l'écrouissage s'exerce sur presque toutes les propriétés de ce métal, de sorte qu'il faut toujours observer son état avant et après l'action du marteau. Ainsi, au moment où il vient d'être coulé, l'aluminium a la dureté de l'argent vierge à peu près; quand il est écroui, il ressemble presque à du fer, devient élastique en prenant beaucoup de dureté, et rendant le son de fer si on le laisse tomber sur un corps dur.

L'aluminium paraît malléable et ductile à peu près sans limite, et on peut le réduire à l'état de lames très-minces ou de fils très-fins sans être obligé de le recuire. Il se lime facilement et sans *empâter* l'outil, comme de la fonte douce.

Quand on le frotte entre les doigts, il exhale une très-légère odeur de fer.

L'aluminium conduit l'électricité avec une perfection extrême, de manière qu'il doit être considéré comme un des meilleurs conducteurs connus, et peut être comparé, sous ce rapport, à l'argent. La détermination du pouvoir conducteur a été faite au moyen de l'appareil de M. Wheatstone, et en cherchant quelles étaient les dimensions d'un fil de fer de clavecin et d'un fil d'aluminium qui opposaient au passage de l'électricité la même résistance, j'ai trouvé pour le fil de fer :

Longueur.....	655^{mm}
Diamètre.....	$0^{mm},762$

Pour le fil d'aluminium :

Longueur.....	660^{mm}
Diamètre.....	$0^{mm},270$

On déduit de ces nombres que l'aluminium conduit l'électricité huit fois mieux que le fer ou un peu plus.

J'ai trouvé, comme MM. Poggendorff et Riess, que l'aluminium était faiblement magnétique.

L'aluminium cristallise avec la plus grande facilité par fusion ; j'en ai obtenu aussi, par la pile, des cristaux qui m'ont

paru octaédriques et réguliers; mais je n'oserais l'affirmer.

Il fond à une température plus élevée que le zinc, plus basse que l'argent, en se rapprochant peut-être plus du zinc que de l'argent. C'est donc un métal excessivement fusible. Sous ce rapport, je suis en désaccord avec M. Wöhler, ce qui m'a fait penser que cet illustre chimiste, même dans ses expériences de 1845, n'avait pas opéré sur de l'aluminium tout à fait pur. Je discuterai un peu plus tard cette question à l'occasion de l'action de l'eau sur le métal.

La densité de l'aluminium est égale à 2,56, d'après mes expériences qui concordent avec celles de M. Wöhler. Par l'action du laminoir, cette densité s'accroît considérablement de manière à devenir égale à 2,67, et indique un rapprochement très-grand des molécules : ce qui explique les différences qui existent entre les propriétés physiques du métal selon qu'il est recuit ou écroui. Chauffée à 100 degrés et refroidie, la matière change fort peu sous ce rapport, car sa densité est encore de 2,65.

Quand on considère que la densité de l'alumine cristallisée est égale à 3,97, c'est-à-dire une fois et demie plus considérable que celle du métal, on s'aperçoit que le volume de l'aluminium qu'on en retirerait par l'analyse serait, à très-peu près, le même que le volume de son oxyde, de sorte qu'en se combinant avec l'aluminium, l'oxygène s'annihile entièrement. Ce résultat, qui est loin d'être unique, a fait penser à M. Dumas que, dans ce cas et dans tous les cas pareils, le métal isolé et le métal combiné ne sont pas au même état physique. Si l'on calcule, en partant de son analogie avec le fer, l'équivalent de l'aluminium au moyen du volume atomique du fer et de la densité de l'aluminium, on trouve un nombre 9,31 qui est précisément égal aux $\frac{2}{3}$ du nombre 14, admis actuellement pour l'équivalent de l'aluminium. C'est 9,33 qu'il faudrait prendre, si l'on voulait considérer l'alumine comme un protoxyde AlO contrairement à toutes les analogies et à toutes les idées généralement adoptées à ce sujet.

Les propriétés chimiques de l'aluminium doivent le faire considérer comme un des métaux les plus inaltérables, intermédiaire, sous ce rapport, entre les métaux précieux et les métaux communs.

Ainsi l'air, et par suite l'oxygène, ne lui font subir aucune altération sensible : il résiste à cet agent à la température la plus élevée que j'aie pu produire dans un fourneau de coupelle (1), température bien supérieure à celle que l'on emploie dans les essais d'or. Cette expérience est frappante, surtout lorsque le culot métallique est enveloppé d'une couche d'oxyde qui le ternit ; la dilatation du métal fait jaillir de la surface des gouttelettes brillantes qui ne perdent pas leur éclat, malgré l'atmosphère oxydante qui les entoure. M. Wöhler avait remarqué cette propriété en essayant de fondre le métal au chalumeau.

L'eau n'a aucune action sur l'aluminium, ni à la température ordinaire, ni à la température de l'ébullition, ni même à une température rouge sombre, voisine du point de fusion du métal. Pour obtenir une action sensible il faut agir à la température la plus élevée que puisse produire un fourneau à réverbère, surmonté d'un tuyau de tôle d'un mètre de longueur environ. Même alors, l'oxydation est si faible, qu'elle ne se développe que par places, et on retire de la nacelle des globules extrêmement brillants qui évidemment n'ont subi aucune altération. On pourrait craindre que les traces d'air et d'acide carbonique qui se dégagent au sein de l'eau, même après une longue ébullition, n'aient compliqué le phénomène et faussé l'observation. Cependant cette légère altération et les analogies du métal peuvent faire admettre une décomposition de l'eau, mais très-faible.

L'aluminium et le fer ont été souvent comparés l'un à l'autre dans les pages qui précèdent : je considère en effet

(1) Dans la coupelle le plomb brûle, la litharge fond à côté de l'aluminium qui ne change pas. Si ces métaux s'alliaient, on pourrait facilement coupeller l'aluminium comme l'argent.

ces deux métaux comme très-voisins et aussi très-voisins du chrome, quoique ne possédant pas tous les trois les mêmes degrés d'oxydation. C'est surtout par les propriétés de leurs sesquioxydes qu'ils se rapprochent : ces matières éminemment isomorphes, qui se remplacent partout et dans toutes les circonstances, jouissent d'une stabilité exceptionnelle dans la série des combinaisons oxydées de chacun de ces métaux. Au contraire, le sesquioxyde de manganèse n'a aucune stabilité, et sauf quelques minéraux peu importants, tels que l'épidote manganésienne de Saint-Marcel (1) dont on n'a pas, je crois, de cristaux déterminables, sauf un alun excessivement instable que je n'ai pu reproduire nettement d'après les indications de M. Mitscherlich, sans doute parce que les éléments qui le composent ont entre eux une très-faible affinité, on ne voit nulle part le sesquioxyde de manganèse jouer le rôle du sesquioxyde de chrome et d'aluminium. Ils ont, en outre, des formes dif-

---

(1) Cette considération m'ayant fait douter de la formule de cette substance, elle a été analysée; les nombres obtenus confirment entièrement les résultats admis jusqu'ici pour la formule de cette variété d'épidote.

		Oxygène.	
Silice	37,3	19,3	3
Alumine	15,9		
Sesquioxyde de fer	4,8	14,54	2
Sesquioxyde de manganèse	19,0		
Chaux	22,8		
Magnésie	0,2	6,59	1
	100,0		

Les rapports exacts sont 1 : 2,2 : 2,9.

On a analysé 1240 milligrammes de matière qui a été traitée par l'hydrogène à une haute température. L'épidote s'est décolorée par suite de la formation du protoxyde de manganèse, et le verre formé est devenu attaquable par les acides. Le fer s'est réduit à l'état métallique : la perte d'oxygène, en supposant le fer et le manganèse à l'état de sesquioxydes, a été trouvée égale à 51 milligrammes; le calcul donne 50,6, ce qui prouve bien que le manganèse est à l'état de sesquioxyde dans l'épidote de Saint-Marcel. (Extrait des *Procès-verbaux du laboratoire d'analyse de l'École Normale*, 1852.)

férentes : aussi a-t-on eu bien raison d'enlever le manganèse à la section qui contient le fer et le chrome. Mais le fer possède un oxyde qui n'existe pas sans doute pour l'aluminium, et qui se forme toutes les fois qu'on brûle le fer dans l'oxygène ou qu'on l'oxyde par la vapeur d'eau : c'est l'oxyde magnétique. Il est probable que si l'oxyde Al^3O^4 pouvait se produire, l'aluminium serait aussi combustible dans l'air et aussi altérable par l'eau que le fer lui-même. Je me propose, quand je pourrai avoir du chrome pur et fondu, de poursuivre sur ce métal une comparaison de ce genre qui pourra être fort instructive à cause de l'existence de l'oxyde Cr^3O^4 (M. Peligot) et du fer chromé. Quant au manganèse, qui est si altérable par l'air et par l'eau, il est remarquable que celui de ses oxydes qui présente le plus de stabilité, et qui se forme à chaud dans l'air ou dans l'eau, a également pour formule R^3O^4, dont l'existence paraît liée à l'altérabilité du métal.

L'acide nitrique, faible ou concentré, n'agit pas à la température ordinaire sur l'aluminium. Dans l'acide nitrique bouillant la dissolution s'effectue avec une telle lenteur, que j'ai dû renoncer à ce mode d'attaque dans mes analyses.

Des globules d'aluminium pesant à peine quelques milligrammes ont été plongés dans de l'acide sulfurique faible, pendant près de trois mois, sans avoir subi d'altération sensible. Cependant la liqueur précipitait légèrement par l'ammoniaque.

Le véritable dissolvant de l'aluminium, c'est l'acide chlorhydrique faible ou concentré. L'attaque est très-rapide et la réaction énergique. A une température très-basse, l'acide chlorhydrique gazeux attaque le métal et le transforme en chlorure d'aluminium ordinaire très-volatil. Dans cette circonstance le fer ne semble pas s'altérer : cette dissimilitude n'est probablement qu'apparente, le protochlorure de fer peu volatil pouvant protéger, en la recouvrant, la matière métallique restée intacte. Cette expérience me ferait admettre que c'est l'acide chlorhydrique, et non l'eau, qui est

décomposé par l'aluminium : et, en effet, le métal est attaqué d'autant plus facilement que l'acide est plus concentré. On s'expliquerait ainsi cette différence d'action entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, celle-ci étant presque inactive. Ce raisonnement s'appliquerait également à l'étain.

L'hydrogène sulfuré n'exerce sur l'aluminium aucune action.

Je ne parlerai pas de la réaction des solutions alcalines que M. Wöhler a étudiée avec soin. Je dirai seulement que l'aluminium est inattaquable par les alcalis monohydratés : on peut, en effet, laisser tomber un globule d'aluminium dans la soude caustique fondue et rougie dans un vase d'argent sans qu'on observe aucune réaction.

L'aluminium, comme le fer, ne s'allie pas au mercure ; il prend par la fusion à peine quelques traces de plomb, qui restent au fond du creuset et qu'on retrouve à la partie inférieure du culot d'aluminium. Il donne, avec le cuivre, des alliages légers, très-durs et blancs. L'alliage à $\frac{1}{10}$ de cuivre est susceptible du plus beau poli ; à $\frac{1}{4}$ de cuivre, il est plus dur que le bronze et se laisse limer difficilement. Sa densité est alors de 4,3. Il s'unit également avec l'argent et le fer.

Il est caractérisé au plus haut point par la faculté de former avec le charbon et surtout avec le silicium une fonte grise, grenue et cassante, cristallisable avec la plus grande facilité. Les plans de clivage se coupent sous des angles qui paraissent droits.

Une fois ces faits constatés, je chercherai la cause des différences qui existent entre les propriétés que je viens de décrire et celles que M. Wöhler a assignées à l'aluminium dans les deux Mémoires précédemment cités. Il est évident que les matières sur lesquelles M. Wöhler et moi nous avons expérimenté ne sont pas identiques. Le métal que j'ai obtenu est des plus fusibles ; celui de M. Wöhler ne paraît pas avoir cette propriété, au même degré : voici les propres paroles de M. Wöhler :

« On obtient l'aluminium à l'état de poudre grise. Mais » en regardant de plus près la masse, on trouve qu'elle est » formée de petits globules fondus, dont quelques-uns ont » la grandeur d'une grosse tête d'épingle. Il s'ensuit que » l'aluminium est fusible à la température produite au » moment de la réduction. Des essais directs m'ont prouvé » que cette température n'est pas si haute (1). En effet, j'ai » trouvé que l'aluminium peut être fondu avec du borax, » au chalumeau ordinaire (2), mais en diminuant consi- » dérablement dans le borax. Aussi je n'ai pas réussi à le » fondre avec du borax, dans un creuset à la température » de fusion de la fonte. Il en avait entièrement disparu; le » borax avait pris une couleur noir-brunâtre, probable- » ment à cause de la réduction du bore. »

D'un autre côté, M. Wöhler trouve que l'aluminium décompose l'eau. J'arrive, on le sait, à un résultat contraire. J'ai fait l'expérience suivante pour bien constater le fait. Un fil très-fin d'aluminium pesant 149^{millgr}, 8 a été laissé pendant plus d'une demi-heure dans l'eau bouillante contenue dans un vase de verre : sa surface n'a pas été ternie, l'eau n'a pas perdu sa limpidité, et le fil remis sur la balance n'avait pas changé de poids. Pendant l'ébullition toutes les bulles de vapeur se forment sur l'aluminium qui, étant fort léger, s'agite beaucoup dans la liqueur; on croirait facilement à un dégagement d'hydrogène. Mais avec un fil de platine les mêmes apparences se produisent, et les bulles de vapeur se dégagent encore autour du métal bien longtemps après qu'on a retiré le vase du feu.

Ces différences ne peuvent s'expliquer que par une hypothèse qui peut-être n'est pas exacte, mais qui me paraît probable. M. Wöhler ayant opéré dans des vases de platine, il est impossible qu'il n'y ait pas eu un alliage formé entre le pla-

---

(1) M. Wöhler, dans son premier travail, pensait que l'aluminium résistait à la température de fusion de la fonte.

(2) La température produite par le chalumeau est toujours considérable.

tine et le potassium, d'une part; puis entre le platine et l'aluminium, de l'autre : car ces deux derniers métaux s'unissent avec la plus grande facilité et sous l'influence d'une faible chaleur. La présence du platine dans l'aluminium expliquerait les différences de fusibilité qui existent manifestement entre les matières sur lesquelles nous avons opéré M. Wöhler et moi. Pour m'en convaincre, j'ai préparé dans un vase de platine avec des matériaux très-purs, et en suivant toutes les indications de M. Wöhler, de l'aluminium qui s'est présenté avec tous les caractères qui lui sont assignés dans l'extrait cité un peu plus haut. Le creuset de platine a été fortement attaqué, et l'aluminium dissous dans l'acide chlorhydrique laissait un résidu très-sensible de platine. Quant à la propriété qu'il possède, suivant M. Wöhler, de décomposer l'eau, je l'explique autrement : ou bien l'illustre chimiste s'est servi des petits globules dont il parle, et alors incontestablement ils contenaient du sodium qui ne disparaît qu'autant qu'on les maintient au contact d'un excès considérable de chlorure d'aluminium ou mieux de chlorure d'aluminium et de sodium (l'analyse m'en a donné la preuve) ; ou bien il s'est servi d'aluminium pulvérulent, et une autre hypothèse est encore admissible. Si l'on se souvient des expériences si remarquables de M. Chevreul sur le phénomène qu'il a appelé l'affinité capillaire, on admettra facilement que l'aluminium spongieux ne peut être entièrement débarrassé, par les lavages, du chlorure d'aluminium qu'il a pu conserver, et il en conservera nécessairement si le métal a été entièrement dépouillé de sodium par un excès de chlorure d'aluminium. Or le chlorure d'aluminium, en présence de l'eau, fait fonction d'acide par rapport au métal, et il se dégage de l'hydrogène avec production d'un sous-chlorhydrate d'alumine, dont la composition ne m'est pas encore connue, mais dont l'existence est mise hors de doute par l'expérience suivante. Si l'on plonge un fil d'aluminium dans de l'acide chlorhydrique

étendu et qu'on l'en retire aussitôt, on voit bientôt se produire à la surface une végétation de matière blanche, qui détruit une quantité considérable de métal et sans absorption d'oxygène de l'air ; car sur le mercure, et dans une atmosphère limitée, le phénomène continue, non-seulement sans qu'il y ait diminution de pression, mais encore en s'accompagnant d'un abaissement faible dans le niveau du mercure.

D'ailleurs, si l'on prend de l'aluminium préparé suivant les prescriptions de M. Wöhler, bien lavé et bien séché, si on l'introduit dans un tube de verre chauffé au rouge et préalablement rempli d'hydrogène, et si l'on fait passer sur le métal de la vapeur de chlorure d'aluminium, entraînée par un courant d'hydrogène, on voit bientôt distiller une matière huileuse qui se concrète à une température de 150 à 200 degrés : c'est du chlorure double d'aluminium et de sodium, que j'ai analysé. A la fin de l'expérience on trouve dans le tube une matière différant entièrement de l'aluminium spongieux. C'est un métal bien fondu, réuni en grosses gouttelettes, et il est alors absolument dénué de sodium. Cette expérience, que j'avais faite, au début de mon travail, en vue de produire un protochlorure d'aluminium, en m'éclairant sur les véritables propriétés du métal, m'a fourni un mode de purification et indiqué les conditions nécessaires pour l'obtenir avec toutes les qualités que j'ai énumérées plus haut.

§ III. — *De la préparation du sodium.*

Le sodium devant servir à la préparation de l'aluminium, j'ai cru devoir étudier avec soin sa préparation et ses principales propriétés en face de l'oxygène de l'air, afin de pouvoir me rendre compte des difficultés qui accompagnent sa production et apprécier le danger que présente son maniement. Sous ce rapport le sodium ne peut être comparé au potassium. Celui-ci est tellement dangereux, qu'habitué à me servir de sodium, j'ai voulu une seule fois le remplacer

par le potassium, et le simple écrasement du métal entre deux feuilles de papier a suffi pour l'enflammer avec une sorte d'explosion fort à craindre, même pour l'opérateur averti. Le sodium peut être laminé entre deux feuilles de papier, coupé, manié à l'air sans accidents, si les doigts et les instruments ne sont pas mouillés. Il peut être impunément chauffé à l'air bien au delà de son point de fusion sans prendre feu, quoique j'aie eu soin, dans l'expérience que j'ai faite à ce sujet, de renouveler constamment la surface du globule métallique, dont l'oxydation lente ne semble s'effectuer qu'aux dépens de l'humidité de l'air. Enfin je suis arrivé à penser que la vapeur seule du sodium était inflammable et que la combustion vive du métal ne se déterminait qu'à une température peu éloignée de son point d'ébullition, au moins à une température où la tension des vapeurs métalliques devient très-sensible.

Quant à la préparation du métal, c'est l'une des opérations les plus faciles, peut-être l'une des moins coûteuses de celles qu'on réalise chaque jour dans un laboratoire. Je dois dire tout de suite que c'est en grande partie aux récipients proposés par MM. Donny et Maresca (1) qu'il faut attribuer les bons résultats qui ont été obtenus dans le laboratoire de l'École Normale, où des expériences nombreuses ont été faites sur la fabrication du sodium. Je ne donnerai ici aucune description d'appareil ni aucun conseil sur la marche à suivre dans l'opération. Ces détails se trouvent dans les livres élémentaires, mais surtout dans l'excellent Mémoire de MM. Donny et Maresca, auquel je renvoie et dont je recommande de suivre scrupuleusement toutes les indications. Je dirai seulement que la température nécessaire à la production du sodium est loin d'être aussi considérable qu'on se le figure habituellement, si bien qu'une bouteille à mercure, sans

(1) Voyez, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 147, le Mémoire intitulé : *De la préparation du potassium.*

aucun lut, sans même la recouvrir de borax fondu, peut servir un grand nombre de fois, et ne recevrait même aucune atteinte de l'opération, si on lui appliquait le lut que MM. Gay-Lussac et Thenard recommandent dans la préparation du potassium par leur procédé. La distillation du sodium se fait aussi facilement que celle du potassium, de sorte qu'on peut employer l'appareil décrit par MM. Donny et Maresca.

La condition essentielle de réussite, au moins dans la préparation du sodium que j'ai seule expérimentée en grand, c'est que la quantité de charbon introduite dans le mélange soit en léger excès, et que surtout on y introduise une matière inactive destinée à le maintenir pâteux pendant l'action du feu. C'est à quoi l'on arrive en ajoutant au carbonate de soude une certaine quantité de craie pulvérisée. Voici comment est composé le mélange qui m'a toujours donné les meilleurs résultats :

Carbonate de soude.....	717
Charbon.....	175
Carbonate de chaux.....	108
	1000

On prend le carbonate de soude desséché, le charbon et la craie pulvérisés, on en fait une pâte sèche avec de l'huile, et on calcine dans une bouteille à mercure coupée qui sert de creuset et que l'on bouche convenablement. La matière grise et poreuse est concassée et introduite dans l'appareil, puis chauffée comme si l'on voulait faire du potassium. On peut opérer sur 1200 ou 1400 grammes de matière pour obtenir quelquefois plus de 400 grammes de sodium brut très-beau et malléable : il ne reste dans la bouteille que de la chaux et un peu de charbon.

J'ai essayé également de faire du sodium par la méthode de MM. Gay-Lussac et Thenard, en la modifiant un peu pour permettre d'opérer sur de grandes masses. J'ai pris

1000 grammes de soude, 100 grammes de potasse caustique que j'ai chauffés dans une bassine de fonte jusqu'à cessation de dégagement de vapeur d'eau; j'y ai introduit, en agitant la matière, 200 grammes de chaux grasse bien vive, et enfin de la tournure de fer broyée dans un mortier et tamisée, en quantité telle, que le mélange bien brassé parût suffisamment compacte, malgré la température rouge vif à laquelle il est soumis. On étale cette matière sur une lame de tôle, pour qu'elle se divise facilement par le refroidissement. On la mélange encore avec une nouvelle et forte proportion de tournure de fer, et on introduit le tout dans une bouteille à mercure munie de son canon de fusil; on doit réserver à la partie supérieure un espace correspondant à 5 ou 6 centimètres de hauteur au moins, que l'on garnit avec de la tournure de fer seule. Cet appareil, chauffé à une température excessivement élevée, donne du sodium ou plutôt un alliage de sodium et de potassium qui ne distille que lorsque l'appareil est tout entier à une température bien voisine de la fusion du fer. Aussi j'indique cette expérience comme *pouvant* réussir, parce que deux fois mon appareil a brûlé au moment où le métal alcalin se produisait avec une abondance qui était une garantie d'un succès complet.

Je regrette qu'il en soit ainsi, car le sodium et le potassium préparés par le procédé de MM. Gay-Lussac et Thenard sont beaucoup plus beaux et certainement plus purs que lorsqu'ils ont été obtenus par les carbonates alcalins et le charbon.

La production si facile du sodium, son altérabilité si faible quand on le compare au potassium, son équivalent bien plus petit, d'où il résulte qu'il faut en potassium presque deux fois le poids du sodium nécessaire pour produire la même décomposition, enfin son point d'ébullition plus élevé qui permet souvent de faire arriver à sa surface des substances moins volatiles que le potassium, toutes ces considérations m'ont fait préférer dans les expériences le

sodium, dont l'énergie réductrice est au moins égale à celle du potassium. Je pense qu'il en sera de même dans presque toutes les circonstances où l'on utilise aujourd'hui les propriétés de ce dernier métal.

§ IV. — *Préparation de l'aluminium.*

H. Davy avait essayé de préparer l'aluminium en faisant passer de la vapeur de potassium sur l'alumine. Cette expérience n'a pas donné un bon résultat, et il n'en faut rien conclure contre le principe sur lequel elle s'appuyait : une multitude de difficultés tenant aux vases dans lesquels il faut opérer peuvent être les causes d'un échec, et je fais en ce moment disposer quelques appareils qui me permettront de savoir si l'expérience peut réussir.

1°. *Procédé par le sodium.* — Tout le monde connaît la méthode que M. Wöhler a employée pour préparer l'aluminium. Ce beau travail, qui a été transcrit dans tous les livres élémentaires, a donné comme résultat principal une méthode générale pour la production des métaux, dont la science a largement profité. Les appareils de M. Wöhler sont connus de tout le monde, et j'en parlerai ici sans les décrire ; ce serait, je pense, superflu. J'ai fait voir, à l'occasion des propriétés de l'aluminium, en quoi, à mon sens, ces appareils péchaient, puisqu'ils pouvaient introduire dans le métal un peu de platine et peut-être y laisser un peu de sodium. D'ailleurs les vases de platine étant fortement attaqués, si l'on pouvait éviter leur emploi, il était convenable de le faire. Le procédé que j'ai adopté donne du premier coup l'aluminium pur et fondu en un seul culot. Avant de le décrire, je dirai quelques mots de la fabrication du chlorure d'aluminium.

J'emploie de l'alumine calcinée mélangée avec du charbon, mise en pâte avec de l'huile et chauffée dans un creuset de terre. Le produit découpé avec un couteau se compose de morceaux plus ou moins gros et de poussière qu'on intro-

duit ensemble dans les cornues de grès tubulées (avec tubulure plongeante), qu'Ebelmen a employées pour la préparation du chlorure de silicium et qui se trouvent figurées dans tous les Traités élémentaires nouveaux. Seulement on doit avoir soin, en les choisissant, de rejeter celles qui sont vernies intérieurement avec de l'oxyde de plomb. Une fois la cornue portée au *rouge sombre* jusqu'au centre, on fait passer un courant de chlore (1) très-rapide qui chasse d'abord l'eau des appareils et fournit bientôt du chlorure d'aluminium en grande abondance. On recueille alors le produit. Je me suis servi comme récipient d'une cloche en verre munie d'une douille que l'on fait pénétrer dans le col de la cornue. On ferme l'extrémité béante de la cloche par un entonnoir dont le bord évasé est appliqué contre la cloche et maintenu au moyen d'un lut quelconque ou d'une bande de papier gommé. Pour que la douille ne s'engorge pas, il faut qu'elle s'échauffe fortement pendant l'opération et que par conséquent la partie du col de la cornue qui sort du fourneau n'ait pas plus de 5 à 6 centimètres de longueur. Au moyen de cet appareil, j'ai préparé en une journée près de 5 kilogrammes de chlorure d'aluminium. C'est une opération des plus faciles, dans laquelle on peut utiliser presque toute l'alumine introduite dans la cornue. Il faut avoir grand soin d'allumer le jet d'oxyde de carbone qui sort des appareils, à cause des propriétés toxiques de ce gaz.

J'ai essayé de produire du chlorure d'aluminium en échauffant un mélange d'alun calciné et de sel marin. Je n'ai obtenu que de l'alumine et du sulfate de potasse comme résidu, et un gaz composé avec les éléments de l'acide chlorosulfurique ou ce gaz lui-même. Voici, en simplifiant, la formule qui explique cette réaction :

$$3\,SO^3 + Al^2Cl^3 = 3\,SO^2Cl + Al^2O^3.$$

---

(1) L'acide chlorhydrique produit du chlorure d'aluminium ou de silicium en passant au travers du mélange de charbon et d'alumine ou de silice ; mais il faut une plus forte chaleur.

Cette expérience réussit également bien en chauffant du bisulfate de potasse fondu et pulvérisé avec du chlorure double d'aluminium et de sodium. Il se dégage un gaz incolore, absorbable par l'eau dans laquelle on peut constater la présence de quantités considérables d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. En chauffant rapidement le mélange salin, la présence du chlore libre se manifeste par la coloration du gaz dans l'appareil (1).

Pour obtenir de l'aluminium, on prend un gros tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ, on y introduit 200 à 300 grammes de chlorure d'aluminium qu'on isole entre deux tampons d'amiante. Par une des extrémités du tube on fait arriver de l'hydrogène bien purgé d'air et sec (2). On chauffe dans le courant du gaz le chlorure d'aluminium à l'aide de quelques charbons afin de chasser l'acide chlorhydrique, les chlorures de soufre et de silicium dont il est toujours imprégné. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de porcelaine, aussi grandes que possible, contenant chacune quelques grammes de sodium préalablement écrasé entre deux feuilles de papier à filtrer bien sec. Le tube étant plein d'hydrogène, on fond le sodium, on chauffe le chlorure d'aluminium qui distille et se décompose avec une incandescence que l'on modère très-bien, au point de la rendre nulle si l'on veut. L'opération est terminée quand tout le sodium a disparu et que le chlorure de sodium formé a absorbé assez de chlorure d'aluminium pour en être saturé.

Alors l'aluminium baigne dans un chlorure double d'aluminium et de sodium, composé très-fusible et volatil. On

(1) Je ne fais qu'indiquer la partie de cette expérience qui concerne le sujet de ce Mémoire; elle constitue une curieuse exception à la loi de Berthollet, et je me réserve d'en discuter les conséquences et de constater si c'est bien là un mode de préparation pour l'acide chlorosulfurique.

(2) Pour cela on fait passer le gaz au travers d'une boule remplie d'un mélange d'éponge et de noir de platine et légèrement chauffée. On le dessèche ensuite avec de la chaux potassée.

extrait les nacelles du tube de verre, on les introduit dans un gros tube de porcelaine, muni d'une allonge et traversé par un courant d'hydrogène sec et exempt d'air. On chauffe au rouge vif : le chlorure d'aluminium et de sodium distille sans décomposition, on le recueille dans l'allonge, et on trouve après l'opération dans chaque nacelle tout l'aluminium rassemblé en un ou deux petits culots au plus. On les lave dans l'eau qui enlève un peu de sel et de silicium brun, provenant de l'attaque de la porcelaine par le sodium et l'aluminium. Car l'aluminium fondu dans un vase de terre (1) en attaque les parois, met le silicium à nu, mais ne s'y unit pas : on trouve dans le creuset une poudre chocolat identique au silicium de Berzelius et l'aluminium conserve toute sa malléabilité. Pour réunir tous les petits culots en un seul, on prend une capsule de porcelaine dans laquelle on fond du chlorure d'aluminium et de sodium, et quand tout dégagement d'acide chlorhydrique dû à l'humidité a cessé, on y introduit l'aluminium : on chauffe jusqu'à une température voisine du point de fusion de l'argent, et on voit l'aluminium se réduire en un culot qu'on laisse refroidir. On coule l'excès de fondant, et on recueille le métal qu'on maintient fondu dans un creuset de porcelaine couvert jusqu'à ce que les vapeurs du chlorure double d'aluminium et de sodium dont le métal est toujours imprégné aient complétement disparu. On trouve le culot enveloppé d'une pellicule légère d'alumine provenant de la décomposition partielle du fondant. L'aluminium ainsi obtenu est extrêmement pur.

2°. *Procédé par la vapeur de sodium.* — Ce procédé, que je n'ai pas encore perfectionné, parce que les appareils me manquent, est très-facile à pratiquer et m'a donné avec des chlorures d'aluminium très-impurs, chargés de chlo-

(1) Je prépare maintenant des creusets infusibles et inattaquables avec de l'alumine calcinée rendue plastique au moyen de l'alumine gélatineuse.

rures de fer et de plomb, de l'aluminium très-pur et du premier jet. Voici comment j'ai opéré.

J'ai rempli une bouteille à mercure avec le mélange de craie, charbon et carbonate de soude dont il a été question plus haut. A la bouteille on a vissé un tube de fer de 10 centimètres de longueur et on a placé le tout dans un fourneau à vent, de façon que la bouteille a été portée à la température du rouge-blanc et le tube de fer chauffé au rouge jusqu'à son extrémité. On introduit le bout du tube de fer dans un trou fait en bas et au quart de la hauteur d'un grand creuset de terre, de manière que l'extrémité du tube vienne affleurer la paroi intérieure du creuset. L'oxyde de carbone qui se dégage brûle bien au fond du creuset, l'échauffe et le dessèche, puis la flamme du sodium paraît, et alors on jette de temps à autre dans le creuset du chlorure d'aluminium qui se volatilise et se décompose au devant de cette sorte de tuyère qui amène la vapeur réductrice. On est averti qu'il faut ajouter du chlorure d'aluminium dans le creuset, lorsque les vapeurs qui en sortent cessent d'être acides et que la flamme du sodium brûlant dans l'atmosphère de chlorure d'aluminium perd de son éclat. Quand l'opération est terminée, on casse le creuset, et on retire de la portion de sa paroi qui est située au-dessus de l'orifice du tube de fer une masse saline composée de sel marin, d'une quantité considérable de petits globules d'aluminium et enfin de charbon sodique, qui est en quantité d'autant plus grande que l'opération a marché plus lentement. Il provient de la décomposition de l'oxyde de carbone opérée par le sodium dans les circonstances qu'ont fort bien déterminées MM. Donny et Maresca, et que sans doute on pourra modifier dans un appareil convenablement construit.

On détache ces globules en plongeant la masse saline dans l'eau, et alors il faut observer la réaction de l'eau de lavage au papier de tournesol. Si l'eau qui a séjourné sur la masse saline et qui est destinée à la désagréger est acide, il faut la

renouveler souvent; si la réaction est alcaline, il faut laisser digérer la masse imprégnée de métal dans de l'acide nitrique étendu de trois ou quatre fois son poids d'eau : cet acide neutralise l'alcali qui attaquerait l'aluminium en présence de l'eau et laisse le métal intact. On réunit ensuite tous les globules en les fondant au milieu du chlorure double d'aluminium et de sodium et prenant les précautions que j'ai indiquées un peu plus haut lors de la préparation de l'aluminium par le sodium solide.

3°. *Préparation par la pile.* — Il m'a paru jusqu'ici impossible d'obtenir l'aluminium par la pile dans des liqueurs aqueuses. Je croirais même à cette impossibilité d'une manière absolue, si les expériences brillantes de M. Bunsen sur la production du barium, du chrome, du manganèse (1) n'ébranlaient ma conviction. Cependant je dois dire que tous les procédés de ce genre qui ont été publiés récemment pour la préparation de l'aluminium ne m'ont donné qu'un résultat négatif.

Tout le monde connaît le procédé si élégant au moyen duquel M. Bunsen a préparé le magnésium (2), en décomposant par la pile le chlorure de magnésium. L'illustre professeur a ouvert une voie qui peut amener à des résultats intéressants à bien des points de vue. Cependant on ne pouvait songer à appliquer la pile à la décomposition du chlorure d'aluminium qui ne fond pas, mais qui se volatilise à basse température : il fallait donc trouver une composition pour le bain métallique qui permît d'avoir une matière fusible dont l'aluminium serait seul susceptible d'être déplacé. Je l'ai rencontrée dans le chlorure double d'aluminium et de sodium, dont la production est une des circonstances qui accompagnent toujours la préparation de l'aluminium

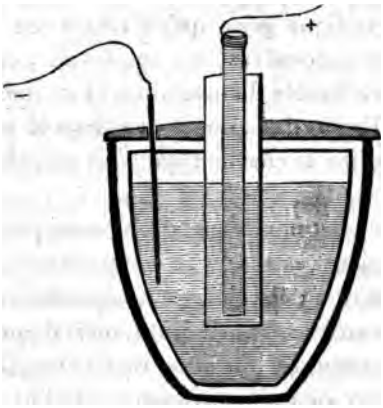
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVI.

pur par le sodium. Ce chlorure fusible vers 185 degrés, fixe à une température assez élevée, quoique volatil au-dessus du point de fusion de l'aluminium, réunissait toutes les conditions désirables. Je l'ai introduit dans un creuset de porcelaine séparé en deux cloisons d'une manière imparfaite par une lame de porcelaine dégourdie, et je l'ai décomposé au moyen d'une pile de cinq éléments en chauffant toujours de plus en plus pour maintenir à l'état liquide la matière de moins en moins fusible, sans pourtant dépasser le point de fusion de l'aluminium. Arrivé à ce point, je me suis arrêté, et, après avoir enlevé le diaphragme et les électrodes, j'ai chauffé au rouge vif et j'ai trouvé au fond du creuset d'abord un culot d'aluminium qui a été laminé et montré à l'Académie dans sa séance du 20 mars 1854, puis une quantité considérable de charbon qui avait mis obstacle à la réunion en une seule masse d'une assez grande quantité de métal pur. Ce charbon provenait de la dissociation du charbon de cornue très-dense qui me servait d'électrode, et en effet l'électrode positive était entièrement rongée, malgré son épaisseur assez considérable. Cette disposition de l'appareil, telle que M. Bunsen l'avait adoptée pour le magnésium, ne pouvait donc convenir ici, et voici, après beaucoup d'essais, le procédé auquel je me suis tenu.

On prépare le bain d'aluminium en pesant 2 parties de chlorure d'aluminium et y ajoutant 1 partie de sel marin sec et pulvérisé. On mêle le tout dans une capsule de porcelaine chauffée à 200 degrés environ. Bientôt la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur et l'on obtient un liquide très-fluide. C'est là le bain à décomposer.

L'appareil est ainsi conçu : un creuset en porcelaine verni, que par précaution on introduit dans un creuset de terre plus grand. Le tout est surmonté d'un couvercle de creuset, percé d'une fente pour laisser passer une lame de platine large et épaisse qui sert d'électrode négative, et d'un large

trou dans lequel on introduit à frottement dur un vase poreux bien sec : on y mettra un cylindre de charbon de cornues qui sera l'électrode positive. Le fond du vase poreux doit être maintenu à quelques centimètres de distance du



fond du creuset de porcelaine. On emplit jusqu'à la même hauteur verticale le creuset de porcelaine et le vase poreux de chlorure d'aluminium et de sodium fondu, et on chauffe constamment l'appareil avec les précautions déjà indiquées. On introduit les électrodes, et l'on fait passer le courant. L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux : des fumées se produisent, et on les détruit en introduisant de temps en temps du sel marin sec et pulvérisé dans le vase poreux. Ce sel se transporte pendant l'opération au pôle négatif en même temps que l'aluminium. Un petit nombre d'éléments (deux à la rigueur suffisent) sont nécessaires pour décomposer le chlorure double, qui ne présente qu'une faible résistance à l'électricité.

On enlève de temps en temps la plaque de platine quand elle est suffisamment chargée du dépôt métallique et salin. On la laisse refroidir, on brise la masse saline rapidement, et on introduit de nouveau la lame dans le courant. On

prend un creuset de porcelaine qu'on enferme dans un creuset de terre, et l'on y fond la matière brute détachée de l'électrode. Après le refroidissement, on traite par l'eau, qui dissout une grande quantité de sel marin, et l'on obtient une poudre métallique grise qu'on réunit en culots par plusieurs fusions successives, en employant, comme fondant, le chlorure double d'aluminium et de sodium.

A la fin de l'opération, on trouve dans le vase poreux une grande quantité de charbon qui s'est détaché de l'électrode positive.

Les premières portions de métal obtenues par ce procédé sont presque toujours cassantes : c'est la fonte d'aluminium dont il a été question déjà. On peut cependant par la pile l'obtenir aussi beau que par le sodium, mais il faut employer du chlorure d'aluminium plus pur. Et, en effet, dans le procédé par le sodium, on enlève, au moyen de l'hydrogène, le silicium, le soufre, et même le fer qui passe à l'état de protochlorure fixe, tandis que toutes ces impuretés restent dans le liquide que l'on décompose par la pile, et sont enlevées avec les premières portions de métal réduit.

Le chlorure d'aluminium et de sodium, dont il a été si souvent question dans ce Mémoire, est le type d'un grand nombre de corps semblables, cristallisables avec la plus grande facilité, et qu'il sera fort intéressant de comparer, pour leur forme, avec les spinelles auxquels ils correspondent pour leur composition, RO, $R^2 O^3$ représentant les spinelles, et RCl, $R^2 Cl^3$ représentant les corps chlorés, où le chlore remplace l'oxygène équivalent pour équivalent.

Les chlorures doubles d'aluminium et de sodium ou de potassium ont été découverts par Degen. Je donne ici une analyse que j'ai faite du chlorure double à base de sodium :

Matière employée.....	664,5
Chlorure d'argent.. ...	1960,0
Alumine.....	179,0
Sulfate de soude.....	245,0

D'où l'on tire :

		Observé.		Calculé.
Chlore.....	486,0	73,5	Cl^4....	73,6
Aluminium...	96,4	14,5	Al^2....	14,5
Sodium.....	79,3	12,0	Na....	11,9
	661,7	100,0		100,0
Perte...	2,8	0,4		

Quand on fait passer à une haute température du chlorure d'aluminium sur le fer, si le courant est lent, on obtient du protochlorure de fer à peu près pur, et un alliage fusible d'aluminium et de fer que je n'ai pu enrichir au delà de certaines proportions. Ce procédé pourra peut-être servir, quand il aura été bien étudié; ce que je me propose de faire. Le zinc chauffé au blanc dans un creuset avec du chlorure double d'aluminium et de sodium produit une déflagration très-vive qui m'a empêché jusqu'à présent d'examiner les produits de cette réaction curieuse.

§ V. — *D'une nouvelle forme du silicium.*

Lorsqu'on décompose par la pile un chlorure d'aluminium et de sodium impur, on obtient une matière métallique qui peut être souillée de fer, mais qui le plus ordinairement est de l'aluminium à peu près pur combiné avec une petite quantité de charbon et surtout avec du silicium. C'est une sorte de fonte grise, grenue, cassante, cristallisable avec la plus grande facilité et fusible.

Lorsqu'on attaque cette fonte par l'acide chlorhydrique l'hydrogène à odeur infecte y indique la présence du charbon; le silicium s'en sépare avec facilité lorsqu'on a prolongé l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Il me paraît évident que le silicium existe dans la fonte d'aluminium au même état que le carbone dans la fonte grise de fer, état encore peu connu, sur lequel ces recherches me permettront, j'espère, de jeter plus tard quelque jour.

Ce silicium est en lames métalliques brillantes, entièrement semblable à la limaille de platine, et, sous cette forme, il diffère essentiellement du silicium de Berzelius. Cependant je ne crois pas que le silicium soit un véritable métal; je pense, au contraire, que cette nouvelle forme du silicium est au silicium ordinaire ce qu'est le graphite au charbon. Ce corps possède, avec une inaltérabilité encore plus grande, toutes les propriétés chimiques que Berzelius attribue au résidu de la combustion incomplète du silicium ordinaire. Ainsi, pour donner une idée de cette indifférence à l'action des réactifs les plus énergiques, je dirai que le silicium nouveau, que j'ai l'honneur de montrer à l'Académie, a été chauffé au blanc, sans changer de poids (et sans donner d'acide carbonique, comme le carbure de silicium) dans un courant d'oxygène pur, qu'il a résisté à l'action de l'acide fluorique et s'est dissous seulement dans une sorte d'eau régale formée d'acide fluorique et d'acide nitrique. Ce qui le caractérise principalement, c'est la difficulté avec laquelle la potasse fondue et rougie l'attaque, quoiqu'elle puisse, à la longue, le transformer entièrement en silice.

Voici les résultats obtenus par l'analyse d'une fonte d'aluminium :

Silicium.....	86	10,3
Aluminium et traces de fer..	756	89,7
	842	100,0

J'ai obtenu dans cette analyse 1410 d'alumine blanche avec une légère teinte indiquant la présence du fer. La perte a été nulle. Ce silicium conduit l'électricité comme le graphite.

Cet état du silicium n'est pas un fait isolé; j'ai l'espoir de compléter plus tard son histoire et de l'obtenir par une méthode plus simple que celle que je propose aujourd'hui.

Conclusion.

Des faits que contient ce Mémoire, je conclus que l'aluminium est un métal susceptible par ses propriétés curieuses, par son inaltérabilité à l'air, à l'air souillé d'hydrogène sulfuré, par sa résistance à l'action des acides autres que l'acide chlorhydrique, par sa fusibilité, par la beauté de sa couleur et ses propriétés physiques, pour lesquelles il est permis de le comparer à l'argent, de devenir un métal usuel. Sa densité, si faible qu'elle égale à peine celle du verre, lui assure des applications spéciales. Intermédiaire entre les métaux communs et les métaux précieux, par certaines de ses propriétés, il est supérieur aux premiers dans les usages de la vie domestique, par l'innocuité absolue de ses combinaisons avec les acides faibles, due principalement à leur instabilité sous l'influence d'une faible chaleur. Quand d'ailleurs on réfléchit que l'aluminium existe en proportion considérable dans les argiles, que cette proportion peut aller jusqu'au quart de leur poids dans quelques-unes des matières les plus communes, on doit désirer que l'aluminium soit tôt ou tard introduit dans l'industrie. Il suffira sans doute de modifier fort peu les procédés que j'ai décrits pour les rendre applicables à la production économique de l'aluminium.

NOTE ADDITIONNELLE POUR SERVIR DE COMPLÉMENT AU PRÉCÉDENT MÉMOIRE;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Je demanderai aux lecteurs des *Annales* la permission de transcrire ici une Note très-courte, qui a été adressée à l'Académie, dans sa séance du 18 septembre 1854 (t. XXXIX, page 535), et d'y ajouter quelques observations au sujet d'un Mémoire de M. Bunsen, sur la préparation de l'aluminium par la pile, qui a paru dans le numéro du mois d'août des *Annales de Poggendorff* :

« La Note que j'ai eu l'honneur de lire devant l'Aca-
» démie des Sciences, dans sa séance du 14 août, est le ré-
» sultat d'un travail commencé cet hiver, et terminé de-
» puis quelques mois. Le désir de montrer, à l'appui de
» mes assertions, des échantillons intéressants, par leur
» volume, a seul retardé la publication de mes procédés.
» Déjà au mois de mars dernier j'annonçais à l'Aca-
» démie que j'étais arrivé à produire l'aluminium sans le
» secours des réducteurs alcalins, et j'ai fait voir une lame
» de ce métal ainsi obtenu. A cette époque, MM. The-
» nard, Boussingault, Pelouze, Peligot, plus tard, MM. de
» la Rive, Regnault, et d'autres personnes bien connues
» de l'Académie, me faisaient l'honneur d'assister, dans
» mon laboratoire, à des expériences dont, j'espère, ils
» n'ont pas perdu le souvenir. J'ai eu l'avantage, au prin-
» temps dernier, de mettre sous les yeux de M. Liebig une
» petite masse métallique de 5 à 6 grammes réduite par la
» pile, procédé dont je ne faisais mystère à personne .Dans
» le courant de cet été, M. Dumas, dans un discours qui
» a été imprimé, annonçait à la Société d'Encouragement
» que j'étais parvenu à obtenir l'aluminium par la pile.
» Enfin, M. Balard, à la Sorbonne, M. Fremy, à l'Ecole
» Polytechnique, ont répété devant le public mes expé-
» riences, et les ont publiées dans tous leurs détails.

» L'Académie voudra bien me pardonner ces explica-
» tions, que je lui dois à cause d'une circonstance que je ne
» connaissais pas à l'époque de ma lecture, et que j'ap-
» prends loin de Paris. Quelques jours avant la séance du
» 14 août, M. Bunsen publiait, dans les *Annales de Pog-*
» *gendorff*, un procédé à peu près semblable à l'un des
» miens. Ce procédé en diffère même si peu, que bien
» des personnes, ignorant et les faits qui précèdent et l'im-
» possibilité dans laquelle je me trouvais alors de con-
» naître le Mémoire de M. Bunsen, pourraient m'accuser
» de n'en avoir pas fait mention.

» Pour moi, je ne puis qu'être heureux d'avoir pu » résoudre le problème que je m'étais posé, par des moyens » qu'a adoptés un homme aussi haut placé que M. Bunsen » dans l'estime de tous les hommes de science. »

Dans mon Mémoire, on verra que, guidé par les recherches de M. Bunsen sur la production du magnésium, j'ai employé d'abord les mêmes appareils que lui. J'en ai substitué un autre, auquel j'ai été obligé d'avoir recours, parce que le charbon de cornues se dissocie entièrement dans le bain métallique, et qu'on perd une quantité considérable de chlorure d'aluminium et de sodium, quand, après l'électrolyse, on réunit les globules métalliques par l'application d'une température très-élevée. Je crois que M. Bunsen doit avoir éprouvé cet inconvénient; mais il y a une différence essentielle entre sa manière d'opérer et la mienne, en ce sens qu'il continue l'action de la pile pendant que le bain est porté à la plus haute température : c'est évidemment un avantage considérable. Je crois, d'un autre côté, que je réalise une économie de matière, en agissant comme je le prescris : mais encore mes premiers produits sont des fontes d'aluminium siliceuses et cassantes. L'aluminium obtenu dans un bain fortement échauffé est plus pur, parce que le chlorure de silicium se dissipe par l'évaporation, et que le fer réduit avec l'aluminium est transformé en protochlorure par le chlorure d'aluminium lui-même à une haute température.

Dans le récent travail de M. Bunsen, cet illustre chimiste émet une opinion que j'ai combattue déjà dans mon Mémoire. Il a constaté que, sous forme pulvérulente, l'aluminium, tel qu'il l'obtient par la pile, décompose l'eau à 100 degrés, et il conclut de là que ma supposition d'après laquelle M. Wöhler aurait opéré sur un métal impur est mal fondée. Tout ce que j'ai dit de l'aluminium spongieux de M. Wöhler (*voir* page 16), s'applique à l'aluminium spongieux imbibé de chlorure double d'aluminium et de sodium, tel qu'on

l'obtient par la pile. Un pareil mélange donne lieu à un vif dégagement d'hydrogène à la température ordinaire, lorsqu'on le plonge dans l'eau pour laver le métal. Quand on ajoute beaucoup d'eau, on ne voit plus de bulles d'hydrogène, mais l'affinité capillaire mettant obstacle à la purification absolue d'une telle matière, le phénomène de décomposition de l'eau qui se continue avec une très-grande lenteur à la température ordinaire, s'exalte et devient sensible à la température de l'ébullition. C'est là l'explication de nos dissidences. Des considérations de ce genre sont encore vraies pour toutes les matières métalliques spongieuses, produites soit par des réactions chimiques, soit par une décomposition galvanique au milieu d'un liquide susceptible de réagir sur la substance précipitée, par exemple, pour le manganèse métallique obtenu par M. Bunsen. Voici un fait qui concerne le plomb, auquel assurément on n'accorde pas la faculté de décomposer l'eau : si l'on prend un arbre de saturne déposé dans de l'acétate de plomb acidulé; si on le lave bien et si l'on essaye de le dessécher sur du papier à filtrer, il se transforme très-rapidement en carbonate de plomb, à cause de la liqueur acide que l'affinité capillaire fixe avec une énergie extraordinaire dans les pores du plomb spongieux.

En résumé, peut-il exister une différence *essentielle* entre les propriétés chimiques d'un métal *spongieux* (divisé par voie chimique ou électrique) et les propriétés du même métal en *régule* ou masses compactes? Je ne le crois pas; mais si l'on veut résoudre la question par l'expérience, il faudra prendre toutes les précautions que les observations précédentes commandent. Je mets de côté, bien entendu, les réactions des métaux spongieux au contact des gaz, par exemple, dans la combustion spontanée du fer pyrophorique, parce que le phénomène de la condensation des fluides élastiques dans les pores de la matière solide est une complication dont il faudrait tenir un compte spécial.

RECHERCHES

Sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme;

PAR M. VERDET.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 18 septembre 1854.

DEUXIÈME PARTIE (1).

En faisant connaître sa découverte de la rotation du plan de polarisation produite par l'influence du magnétisme, M. Faraday annonça que le phénomène se produisait avec sa plus grande intensité lorsque la direction du rayon de lumière était parallèle à celle des forces magnétiques, et qu'il disparaissait lorsque les deux directions précédentes étaient rectangulaires; mais il ne dit rien de la manière dont s'effectuait le passage d'un des extrêmes à l'autre. Les observateurs qui ont suivi M. Faraday ont confirmé ces deux résultats, mais ils n'y ont rien ajouté. M. Bertin a fait quelques expériences en posant un morceau de flint ou de verre pesant sur la base d'un électro-aimant cylindrique à diverses distances de l'axe : il a observé ainsi des rotations du plan de polarisation, variables avec la position de la substance transparente, mais il n'a formulé aucune loi, et d'ailleurs il est clair que la loi élémentaire des phénomènes ne pouvait être découverte dans des circonstances expérimentales aussi complexes. M. Pouillet, M. Edmond Becquerel, M. Wiedemann ont, dans toutes leurs expériences, dirigé les rayons de lumière parallèlement à l'action magnétique.

Je me suis proposé, dans cette deuxième partie de mon travail, de compléter la connaissance du phénomène découvert par M. Faraday, en déterminant d'une manière générale ce qui se passe lorsque l'angle formé par la direc-

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 370.

tion du rayon de lumière avec la direction de l'action magnétique varie de 0 à 90 degrés. L'intérêt de cette recherche n'a pas besoin d'être signalé : il est évident qu'elle doit précéder toute discussion des théories qui ont été ou qui pourront être proposées pour l'explication des phénomènes.

Les appareils ordinaires ne sont pas disposés de manière à se prêter à ce genre d'expériences : le rayon de lumière ne peut y recevoir qu'une seule direction, qui est précisément la direction de l'action magnétique. Cela arrive, par exemple, dans l'appareil de Ruhmkorff, qui du reste n'a été construit qu'en vue de donner la plus grande intensité possible aux phénomènes observés suivant la direction dont il s'agit. J'ai cependant essayé d'abord de faire usage de l'appareil de Ruhmkorff, en donnant aux rayons lumineux une direction variable à l'aide de deux réflexions successives sur des miroirs plans parallèles. Il m'a suffi d'un petit nombre d'expériences pour reconnaître que cette modification de l'appareil ne pouvait donner aucun résultat digne de confiance. J'ai dû en conséquence expérimenter à peu près comme l'avait fait M. Faraday, c'est-à-dire en plaçant la substance transparente et faisant passer le rayon de lumière un peu à côté ou un peu au-dessus des extrémités polaires de l'électro-aimant : seulement j'ai dû disposer l'appareil de manière que l'espace occupé par la substance transparente fût, comme dans mes premières recherches, un *champ magnétique d'égale intensité.*

A cet effet, j'ai pris un fort électro-aimant en fer à cheval, composé de deux cylindres en fer doux de $0^m,20$ de hauteur sur $0^m,075$ de diamètre, environnés chacun de 250 mètres de fil de cuivre de $2^{mm},5$ de diamètre, et fixé aux extrémités d'une barre de fer AB de $0^m,35$ de longueur sur $0^m,07$ de largeur et $0^m,015$ d'épaisseur, *Pl. I* (1); je

(1) La figure représente une vue horizontale et supérieure de l'appareil. Le rayon de lumière MN et la direction de l'action magnétique PQ y font un angle de 30 degrés.

l'ai fait monter sur un pied en cuivre à quatre vis calantes, V, V′, V″, V‴ de manière qu'il pût tourner autour d'un axe vertical passant par le milieu de la barre transversale AB; l'alidade C, en se déplaçant sur la graduation du cercle horizontal DE, faisait connaître le déplacement angulaire du système. Sur la base horizontale supérieure de chaque branche verticale étaient fixées deux armatures en fer doux, dont la figure fera aisément comprendre la disposition. Deux pièces prismatiques F et F′ glissaient dans deux espèces d'ornières G et G′, et pouvaient s'y fixer dans une position quelconque à l'aide des vis de pression U et U′; à leurs extrémités ces pièces portaient en regard l'un de l'autre deux lames en fer doux HK, H′K′, de $0^m,016$ de longueur sur $0^m,04$ de largeur et $0^m,005$ d'épaisseur. Les deux bords de ces plaques étaient exactement parallèles, et lorsqu'on les écartait d'un intervalle convenable, il était facile de reconnaître, par les moyens indiqués dans mon précédent Mémoire, que l'action magnétique était sensiblement constante dans toute l'étendue du rectangle HK H′K′, ainsi qu'à une petite hauteur en dessus et en dessous; entre les mêmes limites l'action optique était également invariable. Au milieu de l'intervalle des deux branches de l'électro-aimant était une tige verticale en cuivre, s'élevant à peu près jusqu'au niveau de la surface supérieure des armatures, et portant à son extrémité une plaque horizontale L dont la circonférence était graduée; au-dessus de cette plaque se trouvait une seconde plaque O, mobile autour d'un axe vertical qui coïncidait avec l'axe de rotation de l'électro-aimant, et munie d'un vernier qui donnait les dixièmes de degré. C'est sur cette seconde plaque, et contre un petit rebord R, que la substance transparente était posée. Une tige verticale, fixée latéralement à la barre transversale AB, portait un repère S à la hauteur de la graduation de la plaque L. Deux autres tiges verticales, fixées au pied de l'appareil et indépendantes de l'électro-aimant, portaient

deux écrans noircis de 15 centimètres de diamètre. Au centre de l'un des écrans se trouvait un prisme biréfringent T, qui polarisait la lumière incidente; l'autre écran était simplement percé en son centre d'une ouverture de 3 millimètres de diamètre, destinée à laisser passer un faisceau cylindrique étroit (1). L'appareil analyseur était complétement indépendant et se trouvait placé à quelque distance. C'était la petite lunette qui m'avait servi dans mes premières recherches.

La marche des expériences était la suivante : Un faisceau de lumière solaire, réfléchi par un héliostat, se polarisait en traversant le prisme biréfringent T, rencontrait la substance transparente et était ensuite analysé au delà du diaphragme. On amenait d'abord le plan de symétrie de l'électro-aimant, et par conséquent la direction de l'action magnétique à être parallèle au rayon de lumière, en faisant coïncider le zéro de l'alidade C avec le zéro de la graduation correspondante; on disposait la substance transparente de manière que les faces d'entrée et de sortie fussent normales à cette même direction, en faisant coïncider le zéro du vernier supérieur avec le zéro de la graduation correspondante, et on observait le phénomène optique. Ensuite on déplaçait d'un angle quelconque l'électro-aimant; la substance transparente se déplaçait d'un angle égal, mais on la ramenait dans sa position primitive par une rotation inverse et exactement égale de la plaque O; le rayon lumineux conservait d'ailleurs une direction invariable, et par conséquent traversait toujours la même épaisseur de la substance transparente. L'appareil étant ainsi disposé, on observait le phénomène optique, mais on avait soin de répéter chaque expérience deux fois, en faisant successivement tourner l'électro-aimant d'angles égaux vers la gauche et vers la droite, et on prenait la moyenne des résultats

(1) L'appareil a été construit par M. Ruhmkorff.

obtenus, afin d'éliminer l'influence possible d'un défaut d'exactitude dans l'arrangement des diverses pièces de l'appareil. Pour de petits déplacements angulaires de l'électro-aimant, les deux résultats n'offraient pas de différences sensibles; lorsque le déplacement angulaire atteignait ou excédait 45 degrés, les différences des résultats étaient supérieures aux erreurs habituelles d'observation.

Il m'a été facile de constater, en premier lieu, que le phénomène optique est, dans tous les cas, simplement une rotation du plan de polarisation. En faisant usage de la lumière homogène, et disposant d'abord l'analyseur de manière à éteindre complétement l'une des deux images du diaphragme, j'ai vu reparaître cette image par l'influence du magnétisme; mais quelle que fût la situation relative de l'électro-aimant et de la substance transparente, j'ai toujours pu éteindre de nouveau l'image dont il s'agit par une rotation convenable de l'analyseur. En opérant avec la lumière blanche, j'ai vu reparaître l'image avec une coloration variable; et en faisant varier la position de l'analyseur, j'ai toujours vu les teintes se succéder dans l'ordre caractéristique du phénomène des rotations, quel que fût l'arrangement de l'appareil. J'ai d'ailleurs reconnu, comme on l'avait fait avant moi, qu'aucun effet n'est produit lorsque l'action magnétique est perpendiculaire à la direction du rayon de lumière.

Ainsi les phénomènes se sont montrés tout de suite moins compliqués qu'on n'aurait pu l'attendre. Lorsque la direction du rayon de lumière polarisée est parallèle à celle de l'action magnétique, il y a une certaine rotation du plan de polarisation; lorsque ces deux directions sont à angle droit, la rotation est nulle; lorsque leur angle varie de 0 à 90 degrés, la rotation décroît d'une manière continue. Ce fait général une fois constaté, il ne restait qu'à déterminer, par des mesures exactes, la loi du décroissement des rotations. Les appareils et les procédés optiques

décrits dans mon précédent Mémoire demeuraient donc entièrement applicables. Par les raisons indiquées ailleurs, j'ai constamment préféré l'usage de la lumière blanche et l'observation de la teinte de passage à l'usage de la lumière homogène.

La mesure des phénomènes m'a conduit encore une fois à une loi très-simple. *La rotation du plan de polarisation est proportionnelle au cosinus de l'angle compris entre la direction du rayon de lumière et celle de l'action magnétique;* en conséquence, elle est proportionnelle à la composante de l'action magnétique parallèle à la direction du rayon de lumière.

J'ai expérimenté sur les mêmes substances que dans mes premières recherches, savoir : le *verre pesant*, le flint et le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone était toujours renfermé dans les petites cuves décrites dans mon premier Mémoire : l'échantillon de flint était le même qui m'avait déjà servi; mais aux deux échantillons de verre pesant dont j'ai donné les dimensions au même endroit, j'en ai pu ajouter un troisième, de dimensions un peu plus petites, que M. Faraday avait bien voulu m'envoyer.

Je rapporterai seulement le tableau des résultats de deux expériences, toutes les deux exécutées par la méthode de l'observation de la teinte de passage : α désigne, dans ces tableaux, l'angle du rayon lumineux avec la direction de l'action magnétique; R et R′ les rotations *complètes* (1) observées suivant que l'angle α est compté à droite ou à gauche; M la moyenne de ces rotations; Q le rapport de cette moyenne exprimée en minutes au cosinus de l'angle α; M_1 les valeurs de M calculées, en supposant exacte la loi

(1) Je rappellerai qu'on désigne ainsi les différences des deux azimuts de la teinte de passage qui correspondent à deux directions inverses du courant électrique. Chacun de ces azimuts était déterminé, comme dans mes premières recherches, par quatre observations individuelles différant entre elles de cinq à six minutes tout au plus.

du cosinus, et adoptant pour le rapport de la rotation au cosinus de l'angle α la moyenne des valeurs de Q; Δ la différence de M et de M_1 (1).

Expériences sur le verre pesant. Épaisseur... 40 millimètres.

α	R	R'	M	Q	M_1	Δ
			° ′ ″		° ′ ″	° ′ ″
0°	.....	.....	8.55′45″	535,75	8.55′45″	0.0. 0
15	8°26′30″	8°32′ 0″	8.29.15	527,25	8.37.50	— 0.8.35
30	7.38. 0	7.42. 0	7.40. 0	531,25	7.44. 0	— 0.4. 0
45	6.17.45	6.22.15	6.20. 0	537,50	6.18.45	+ 0 1.15
60	4.22.30	4.35. 0	4.28.45	537,50	4.27.45	+ 0.1. 0
75	2 9.30	2.29.30	2.19.30	539,00	2.18.45	+ 0.0.45
	Moyenne..			535,65	"	"

Expériences sur le sulfure de carbone. Épaisseur. 44 millimèt.

α	R	R'	M	Q	M_1	Δ
			° ′ ″		° ′ ″	° ′ ″
0°	.....	.....	5.58′ 0″	358,0	5.56′ 0″	+ 0.2. 0
15	5°44′ 0″	5°47′30″	5.45.45	357,25	5.44. 0	+ 0.1.45
30	5. 5. 2	5.10.30	5. 7.45	355,25	5. 8.15	— 0.0.30
45	4.62. 0	4.16. 0	4. 9. 0	352,0	4.11.45	— 0.2.45
60	2.52. 0	3. 5.30	2.58 45	357,50	2.58. 0	+ 0 0.45
	Moyenne..... ..			356,00	"	"

La forme de la loi qui vient d'être établie explique une circonstance que j'avais remarquée dans mes premières expériences : lorsque le rayon de lumière est parallèle à la

(1) Pour éviter l'effet des variations du courant électrique, j'ai opéré par la méthode des alternatives, en prenant toujours pour terme de comparaison la rotation correspondante à $\alpha = 0$; les valeurs observées inscrites dans les tableaux sont celles qui auraient été observées si la rotation correspondante à $\alpha = 0$ était demeurée constante. Je les ai calculées à l'aide d'une proportion.

direction de l'action magnétique, on peut déranger, d'une manière très-sensible, l'ajustement de l'appareil, et, par conséquent, faire varier l'angle α de 0 à 3 ou 4 degrés, sans altérer d'une quantité appréciable la rotation du plan de polarisation.

Si l'on adopte les idées théoriques de Fresnel sur la rotation des plans de polarisation, on se représentera les phénomènes en disant qu'un rayon de lumière polarisée qui tombe normalement sur une substance transparente soumise à l'influence magnétique, se transforme en deux rayons polarisés circulairement et en sens contraire qui se propagent avec des vitesses inégales. Si l'on désigne ces vitesses de propagation par v et v', il résulte de la loi énoncée dans ce Mémoire, que l'expression $\frac{1}{v} - \frac{1}{v'}$ varie proportionnellement au cosinus de l'angle compris entre la direction du rayon lumineux et celle de l'action magnétique.

Je me bornerai à cette remarque théorique, et je m'abstiendrai, pour le moment, de toute réflexion ultérieure sur la loi que j'ai établie.

NOTE SUR LE RETOUR PÉRIODIQUE DES ÉTOILES FILANTES, AUX 9, 10 ET 11 AOUT;

PAR M. COULVIER-GRAVIER.

Les plus anciennes observations faites les 10 et 11 août remontent à l'année 1800 (voyez *Pl. I*), et on les doit au docteur Patrin, qui compta une trentaine d'étoiles filantes dans la soirée du 10 jusqu'à 1 heure après minuit. Il fait la remarque que ce sont ces deux nuits qui lui ont fourni le plus de météores, et que leur direction était du nord-est au sud-ouest.

Les observations sur la parallaxe des étoiles filantes, faites par Brandes et ses associés en Silésie, donnèrent, en moyenne, 35 météores par observateur, depuis 9 heures jusqu'à 11 heures de la soirée du 10 août 1823, nombre atteint et même dépassé quelquefois dans les autres nuits d'août, de septembre et d'octobre, en sorte que Brandes n'eut aucun motif de signaler le 10 août comme une époque d'apparition météorique extraordinaire.

Cependant la comparaison de ces observations permit à M. Quetelet d'annoncer, en décembre 1836, l'existence d'un abondant retour périodique d'étoiles filantes pour le 10 août : prédiction justifiée dès l'année suivante 1837, et vérifiée annuellement jusqu'à nos jours. Ce retour a été constaté sur beaucoup de points du globe, et par de nombreux observateurs. Mais ces observations, faites par tant de personnes, et dans des circonstances si diverses, ne sont pas susceptibles d'une comparaison bien exacte. En 1845, nous avons commencé nous-même une série d'observations régulières, d'après un plan uniforme, et en opérant les réductions nécessaires pour ramener toutes les observations immédiates à l'heure de minuit et à un même état du ciel.

Appliquant les mêmes réductions aux observations qui ont précédé les nôtres, nous avons pu dresser le tableau suivant des nombres horaires moyens pour la nuit du 10 au 11 août :

	ANNÉES.	NOMBRES HORAIRES		
		Observés.	Moyennes.	Calculés.
Observations diverses.	1800	20	20	20
	1823	35	35	35
	1837	50	55	59
	1838	60		62
	1839	75	75	65
	1840	120		68
	1841	30		71
	1842	90	80	74
	1843	15		78
	1844	135		83
Nos propres observations.	1845	95	80	88
	1846	65		91
	1847	100	105	102
	1848	110		110
	1849	106	95	105
	1850	84		85
	1851	67	65	72
	1852	63		63
	1853	56	54	56
	1854	52		52

Les nombres *calculés* sont le relevé de la courbe des observations tracée à l'aide des *moyennes*, et se trouvent déjà insérés aux *Comptes rendus* des séances de l'Académie des Sciences pour 1853, 2e semestre, page 289; mais ici nous avons cherché à nous rapprocher encore plus des observations : ce qui explique quelques légères différences qu'on remarque entre les deux tableaux.

Quant aux détails des observations de 1837 à 1844, on les trouvera, pour la plupart, dans nos *Recherches sur les étoiles filantes*, pages 97 à 160. Ces anciennes observations sont très-discordantes, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessus; et ce n'est qu'en prenant des moyennes qu'on parvient à y mettre un peu d'ordre. Mais à partir

de 1845 les observations suivent une marche tellement régulière, qu'elles indiquent d'elles-mêmes la courbe qu'il s'agissait de tracer.

Il en résulte que le nombre des météores du 10 août s'est progressivement accru durant la première moitié de ce siècle, pour arriver à son maximum en 1848, et décroître ensuite avec une rapidité telle, que vers 1860 il différera peu du nombre ordinaire des météores que l'on observe dans cette partie de l'année.

Un décroissement encore plus rapide a eu lieu pour les météores du 12 novembre, à la suite du maximum de 1833, ainsi qu'il résulte du tableau des nombres horaires, inséré aux *Comptes rendus* des séances de l'Académie pour 1849, 2e semestre, page 703. Les cinq retours qui ont eu lieu depuis ont pleinement confirmé nos prévisions; et il en sera de même pour ce qui concerne l'apparition du 10 août. Réduite aujourd'hui à moins de la moitié de ce qu'elle fut en 1848, elle continuera à s'affaiblir de plus en plus; et alors qu'elle aura complétement disparu, ce qui est très-prochain, il se trouvera encore des observateurs de cabinet pour nier le fait, comme il s'en est rencontré pour soutenir l'existence d'un maximum au 12 novembre, alors qu'il se trouvait déjà remplacé par un minimum très-prononcé.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES OS;

PAR M. E. FREMY.

Je me suis proposé, dans ce travail, de traiter quelques questions qui se rapportent à la composition et au développement de la substance osseuse prise dans les différentes classes du règne animal.

Abordant un sujet qui a déjà donné lieu à des travaux importants, et qui peut paraître épuisé, je crois utile,

en commençant ce Mémoire, de faire connaître la direction que j'ai donnée à mes recherches, et les différents points qui, dans mon opinion, exigeaient de nouvelles expériences.

Si la nature et les proportions des principes immédiats qui constituent la substance osseuse ont été déterminées avec exactitude par un grand nombre de chimistes habiles (1), il faut reconnaître que les propriétés et le mode de groupement de ces principes immédiats n'ont été examinés jusqu'à présent que d'une manière incomplète.

J'ai donc pensé qu'avant de soumettre à l'analyse les os des différents animaux, il fallait étudier de nouveau les substances organiques et minérales qui les constituent.

Ainsi l'examen de la matière azotée, qui préexiste dans la substance osseuse, était complétement à reprendre. Cette étude devait conduire à la solution de quelques questions importantes que j'indiquerai ici sommairement

Quel rapport de composition existe-t-il entre l'osséine et la gélatine? Ces deux substances sont-elles isomériques ou diffèrent-elles par un certain nombre d'équivalents d'eau?

L'osséine retirée des os de mammifères est-elle de même nature que celle qui existe dans les os d'oiseaux, de reptiles, de poissons? L'âge de l'os exerce-t-il de l'influence sur les propriétés de l'osséine? Cette substance azotée se trouve-t-elle à l'état de liberté dans les os, ou en combinaison avec les sels calcaires?

La composition et les propriétés de l'osséine étant une fois fixées, il était utile de passer en revue toutes les substances que l'on considère comme identiques avec elle, telles que les tendons, la peau des différents animaux, les substances cornées, la matière organique des coquilles, l'écaille de tortue, les fanons de baleine, etc., et de re-

(1) Les recherches les plus importantes qui aient été publiées sur les os sont dues à Vauquelin, Fourcroy, Berzelius, Mérat-Guillot, John, et ensuite à MM. Chevreul, Boussingault, Marchand, Valentin, Recs et Bibra.

chercher si tous ces corps doivent être confondus avec l'osséine des os, ou s'ils ne constituent pas une classe particulière de substances azotées.

La partie minérale des os devait aussi donner lieu à des essais intéressants, et permettre de résoudre quelques-unes des questions suivantes :

Le fluorure de calcium, dont la présence dans les os frais a été contestée par plusieurs chimistes, fait-elle réellement partie de la substance osseuse?

La constitution du phosphate de chaux des os peut-elle être déterminée d'une manière rigoureuse?

La magnésie qui existe dans les os s'y trouve-t-elle à l'état de phosphate de magnésie tribasique, de carbonate ou de phosphate ammoniaco-magnésien?

L'âge d'un animal fait-il varier la nature des éléments minéraux qui entrent dans la substance osseuse?

L'analyse des os des différents animaux et surtout la détermination des sels calcaires contenus dans la substance osseuse devaient former nécessairement la partie la plus importante de mes recherches, et permettre d'éclaircir quelques points intéressants pour la physiologie et l'histoire naturelle.

Ainsi les belles expériences de M. Flourens ayant démontré qu'il existe dans la substance osseuse une mutation continuelle, qui fait que l'os croît en grosseur par couches superposées et en longueur par couches juxtaposées; qu'en outre le canal médullaire s'agrandit par résorption des couches internes de l'os, et que les têtes d'os sont successivement formées et résorbées pour être reformées ensuite, il était important de soumettre à l'analyse les différentes parties d'un même os, pour rechercher si les couches de nouvelle formation présentent la même composition que celles qui se trouvent de formation plus ancienne.

Des analyses comparatives de la partie dense et de la par-

tie spongieuse d'un os long, devaient établir les rapports de composition qui existent entre ces deux substances.

L'examen d'un os de fœtus, rapproché de celui d'un os d'adulte, ou de celui d'un vieillard, me permettait de déterminer l'influence que l'âge exerce sur la composition d'un os, et de suivre en quelque sorte le mode de développement de la matière osseuse.

En analysant les os des principaux mammifères, et en portant mon attention sur les os des carnivores et des herbivores, j'appréciais l'influence que la nourriture exerce sur la composition de la substance osseuse.

L'analyse complète des os des animaux vertébrés me mettait à même de faire ressortir les différences qui existent entre les os des mammifères, des oiseaux, des reptiles et des poissons.

En faisant l'analyse des os et des cartilages de poissons, et en ayant le soin de choisir des espèces qui ne vivent que dans l'eau douce et d'autres qui ne vivent que dans l'eau de mer, j'appréciais l'influence de l'eau sur la composition des arêtes de poissons. En examinant comparativement la substance osseuse appartenant aux poissons osseux et cartilagineux, j'avais l'espoir de faire ressortir des différences de composition qui pourraient être intéressantes pour les zoologistes. L'étude des os de poissons me conduisait nécessairement à l'examen de leurs écailles.

En soumettant à l'analyse les différentes parties qui constituent la dent, j'avais pour but d'établir les différences qui existent entre cette sécrétion calcaire et la substance osseuse.

Des analyses d'os fossiles devaient me permettre de rechercher d'abord si l'osséine contenue dans ces os est identique avec celle qui existe dans les os ordinaires, et de déterminer l'influence que la composition du terrain peut exercer sur celle des os fossiles qui s'y trouvent déposés.

Enfin l'examen de quelques productions calcaires de mollusques et de zoophytes démontrait si ces différentes sécrétions doivent être assimilées aux os proprement dits,

si le phosphate de chaux s'y trouve encore associé au carbonate, et si la matière organique qu'elles contiennent est comparable à l'osséine.

Tel est le programme des recherches que je me suis en quelque sorte tracé à l'avance.

Il est évident que, dans un pareil sujet, j'ai dû me rencontrer souvent avec des chimistes qui m'ont précédé, et dont les recherches n'avaient besoin d'aucune vérification. Si j'inscris cependant mes résultats à côté de ceux qui ont été constatés avant moi, c'est que dans les travaux de cette nature, il n'est pas inutile, pour démontrer certains faits, d'accumuler des preuves déduites d'expériences nombreuses, et de conserver à des recherches analytiques ce caractère d'ensemble qui peut seul leur donner quelque importance.

ÉTUDE DES PRINCIPES IMMÉDIATS QUI CONSTITUENT LES OS.

Matière organique des os. Osséine.

Tous les chimistes savent que les acides enlèvent aux os leur partie minérale, et laissent pour résidu une substance organique insoluble, que l'on nomme souvent *matière gélatineuse*, et qui a été désignée par MM. Ch. Robin et Verdeil sous le nom d'*osséine*.

L'osséine est quelquefois confondue avec la gélatine; elle en diffère cependant par plusieurs propriétés : les faits qui suivent sont de nature à compléter son histoire.

Je prépare l'osséine en soumettant des os à l'action de l'acide chlorhydrique étendu environ de 9 parties d'eau; cette eau est décantée au bout de quelque temps, et remplacée, à deux ou trois reprises différentes, par de l'eau contenant des quantités d'acide de moins en moins fortes.

Après plusieurs jours d'immersion dans la liqueur acide, lorsque l'os est devenu transparent et élastique, je lave l'osséine d'abord à l'eau distillée froide, et ensuite à l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur de lavage ne précipite plus

par l'azotate d'argent, et qu'une partie de l'osséine, prise pour l'essai, et traitée par l'eau bouillante, donne une gélatine ne contenant plus de traces d'acide chlorhydrique ou de chlorures. L'osséine est ensuite purifiée par l'alcool et l'éther.

Cette préparation ne présente aucune difficulté. L'osséine ainsi obtenue est sensiblement pure; en la brûlant dans un creuset de platine, elle laisse un résidu de cendres inappréciable : elle se transforme en gélatine par l'action de l'eau bouillante, en n'abandonnant qu'une petite quantité de vaisseaux sanguins qui nagent dans la liqueur. L'osséine, retirée des os par la méthode que je viens de décrire, présente toujours une réaction acide qui disparaît lorsque les lavages sont faits, en dernier lieu, à l'eau alcaline.

L'osséine est insoluble dans l'eau, mais elle se change, comme tout le monde le sait, en gélatine par l'action de l'eau bouillante; cette transformation est très-lente, lorsque l'osséine est absolument pure et qu'elle ne contient pas de traces d'acide. Ainsi dans des expériences que j'ai répétées plusieurs fois, j'ai reconnu que l'osséine, retirée d'un os de bœuf, exigeait souvent une ébullition de trente-six heures pour se changer en gélatine. Cette transformation est, au contraire, très-rapide, et s'opère en quelques minutes, lorsqu'on acidule la liqueur.

Les osséines, retirées d'animaux différents, exigent des temps également différents pour se transformer en gélatine; j'ai vu en outre que, pour les os d'animaux appartenant aux mêmes espèces, l'osséine provenant d'un jeune animal se changeait en gélatine avec beaucoup plus de rapidité que l'osséine retirée d'un os de l'animal adulte.

Il m'a paru utile de déterminer d'abord les relations de composition qui existent entre l'osséine et la gélatine, et de rechercher si ces deux corps sont isomériques ou diffèrent entre eux par les éléments de l'eau.

Les analyses élémentaires de l'osséine et de la gélatine devaient donner la solution de cette question.

Analyses de la gélatine et de l'osséine.

Osséine d'un os de bœuf.

I.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.	0,415	Matière.....	0,333
Eau.....	0,291	Azote.....	0,0595
Ac. carbonique..	0,749		

En centièmes.

Hydrogène.....	7,79
Carbone	49,21
Azote.....	17,86
Oxygène	25,14
	100,00

II.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.	0,238	Matière.....	0,327
Eau.....	0,140	Azote.....	0,5547
Acide carbonique.	0,440		

En centièmes.

Hydrogène.....	6,5
Carbone.....	50,4
Azote	16,9
Oxygène..	26,2
	100,0

Gélatine pure.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière..... ...	0,372	Matière.....	0,357
Eau. ....:.....	0,220	Azote.....	0,06282
Acide carbonique.	0,683		

En centièmes.

Hydrogène.....	6,5
Carbone.	50,0
Azote.....	17,5
Oxygène	26,0
	100,0

Il résulte des analyses que je viens de citer, que l'osséine et la gélatine constituent deux substances isomériques.

S'il était permis de comparer des corps provenant de l'organisation animale à ceux qui résultent de l'organisation végétale, je dirais que l'osséine correspond à la cellulose des végétaux, tandis que la gélatine peut être comparée à la dextrine. En effet, l'osséine et la cellulose, également insolubles dans l'eau, éprouvent l'une et l'autre des transformations isomériques par l'action de l'eau bouillante, et sous l'influence des acides, en donnant naissance à deux corps solubles qui sont la gélatine et la dextrine.

Du reste, pour confirmer encore l'isomérie de l'osséine avec la gélatine et soumettre les résultats analytiques précédents à une nouvelle vérification, j'ai voulu déterminer, au moyen de la balance, la quantité de gélatine qui est produite par un poids connu d'osséine.

Un gramme d'osséine très-pure et desséchée à 130 degrés, a été soumis à l'action de l'eau bouillante jusqu'à transformation complète en gélatine; la liqueur a été évaporée à sec, et le résidu a été desséché à 130 degrés : j'ai reconnu ainsi que le gramme d'osséine donnait exactement 1 gramme de gélatine. Cette expérience, qui a été répétée plusieurs fois, vient donc confirmer l'isomérie de l'osséine et de la gélatine que j'avais constatée par les analyses élémentaires de ces deux substances.

Pour compléter l'étude de l'osséine, il me restait à rechercher si dans un os l'osséine se trouve à l'état de simple mélange avec le phosphate et le carbonate de chaux, ou si elle est combinée aux sels calcaires.

Cette question importante n'a jamais été résolue, et j'ai pu constater, en consultant des savants français ou étrangers, qu'elle divise les chimistes les plus distingués. Les uns ne sont pas disposés à admettre une combinaison en proportion définie d'un corps azoté neutre, tel que l'osséine, avec le phosphate de chaux tribasique et le carbonate de chaux; les autres, au contraire, considérant que dans les os différents le rapport de la matière organique azotée aux sels

calcaires reste à peu près le même, admettent dans les os une combinaison véritable de l'osséine avec le phosphate et le carbonate de chaux.

Lorsqu'on soumet comparativement un os et de l'osséine à l'influence de l'eau bouillante, qui détermine dans les deux cas la production de la gélatine, l'os s'altère beaucoup plus lentement que l'osséine; on pourrait donc croire que dans l'os l'osséine se trouve combinée à un sel qui préserve la substance organique de l'action de l'eau bouillante.

Toutes les expériences que j'ai faites semblent démontrer au contraire que dans un os la matière organique ne se trouve pas en combinaison avec les sels calcaires.

J'ai traité d'abord par l'eau bouillante, dans deux ballons différents, 1 gramme d'os de vache et une quantité d'osséine, retirée du même os, précisément égale à celle qui existe dans le gramme d'os soumis à l'expérience. Dans les premières heures d'ébullition l'osséine de l'os s'altère aussi rapidement que l'osséine pure, mais ensuite la quantité de gélatine produite par l'os va en diminuant, et au bout d'un certain temps devient absolument nulle.

J'ai examiné l'os qui, après son ébullition dans l'eau, ne produisait plus de gélatine, et j'ai reconnu que les couches extérieures ne contenaient plus de traces de substance organique et qu'elles étaient formées par du phosphate et du carbonate de chaux presque purs. Ces couches calcaires produisent, en quelque sorte, un vernis imperméable et préservent les couches intérieures de l'action de l'eau bouillante : c'est pour cette raison que la production de la gélatine s'arrête après une ébullition de quelque temps.

Pour démontrer, du reste, que l'osséine, dans l'expérience précédente, se trouve protégée par les couches de sels calcaires, j'ai gratté l'os qui avait été maintenu longtemps dans l'eau bouillante, afin d'enlever le phosphate et le carbonate de chaux qui se trouvaient à sa surface; en le soumettant de nouveau à l'action de l'eau bouillante, il a

donné, dans le même temps, des quantités de gélatine égales à celles qu'il produisait d'abord.

L'expérience précédente démontre donc que l'osséine contenue dans les os se comporte dans l'eau bouillante comme l'osséine pure, et tend à prouver par conséquent que, dans un os, l'osséine se trouve à l'état de liberté.

L'action des acides et des bases alcalines sur les os me paraît conduire à la même conséquence.

Lorsqu'on traite en effet les os par des acides étendus, on dissout les sels calcaires et on obtient un résidu organique qui, considéré au microscope, présente exactement l'organisation de l'os; et réciproquement, quand on fait bouillir des os avec une dissolution étendue de potasse, on dissout rapidement l'osséine et l'on obtient des couches calcaires qui présentent également la disposition organique de l'os.

N'est-il pas évident que, si dans un os, l'osséine se trouvait en combinaison avec les sels calcaires, en détruisant cette combinaison par l'action des acides et par celle des alcalis, on obtiendrait un résidu qui serait entièrement désorganisé et ne présenterait plus la structure de l'os?

Sans avoir la prétention de donner ici la démonstration rigoureuse de la constitution de la substance osseuse, ce qui me paraît du reste fort difficile, je dirai seulement qu'il n'existe aucun fait qui prouve que dans l'os la matière organique est combinée aux sels calcaires, et tout semble démontrer au contraire que ces deux substances s'y trouvent à l'état de simple mélange.

Il me restait à rechercher si l'osséine retirée d'os appartenant aux animaux de différentes classes, mais d'âges différents, présentait toujours la même composition, et si un certain nombre de corps organiques que l'on rapproche souvent de la matière azotée qui existe dans les os doivent être réellement assimilés à l'osséine. Les analyses suivantes peuvent décider ces différentes questions :

Osséine provenant d'un os de veau.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière	0,250	Matière.....	0,240
Eau.....	0,165	Azote.....	0,0413
Acide carbonique.	0,458		

En centièmes.

Hydrogène.....	7,3
Carbone.....	49,9
Azote.....	17,2
Oxygène.....	25,6
	100,0

Osséine retirée d'un os de hibou.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.

Matière.....	0,328
Eau.....	0,200
Acide carbonique... .	0,590

En centièmes.

Hydrogène.....	6,77
Carbone.....	49,05

Osséine retirée d'un os de carpe.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.

Matière.....	0,219
Eau.....	0,140
Acide carbonique.....	0,400

En centièmes.

Hydrogène	7,1
Carbone.....	49,8

Corne de sabot de renne.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.....	0,224	Matière.....	0,269
Eau.....	0,125	Azote.....	0,0469
Acide carbonique.	0,405		

En centièmes.

Hydrogène.....	6,2
Carbone.....	49,3
Azote.....	17,4
Oxygène.....	27,1
	100,0

Fanons de baleine (1).

I.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.....	0,322	Matière.....	0,250
Eau.....	0,215	Azote.....	0,04133
Acide carbonique.	0,600		

	En centièmes.
Hydrogène.....	7,4
Carbone.....	50,8
Azote.....	16,5
Oxygène.....	23,3
	100,0

II.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.....	0,325	Matière.....	0,262
Eau.....	0,216	Azote.....	0,04287
Acide carbonique.	0,607		

	En centièmes.
Hydrogène.....	7,3
Carbone.....	50,9
Azote.....	16,3
Oxygène.....	25,5
	100,0

La substance organique qui constitue l'écaille des tortues n'est modifiée qu'avec une grande lenteur par l'action de l'eau bouillante ou par celle des acides : elle s'éloigne, du reste, par sa composition des substances gélatineuses proprement dites, comme le prouvent les deux analyses suivantes qui ont été faites sur l'écaille de tortue de mer.

Comme l'écaille de tortue contient une quantité de soufre qui s'élève souvent, d'après mes déterminations, à 2 pour 100, dans le dosage du carbone j'ai toujours eu le soin de séparer l'acide sulfureux qui se forme pendant la combustion.

(1) Dans ces analyses des fanons de baleine, on a tenu compte des cendres et des corps étrangers, dont la présence a été signalée par M. Fauré.

Écaille de tortue de mer.

I.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.....	0,385	Matière.....	0,330
Eau.....	0,250	Azote.....	0,05407
Acide carbonique.	0,757		

	En centièmes.
Hydrogène.....	7,2
Carbone.....	53,6
Azote.....	16,3
Oxygène et soufre.....	22,9
	100,0

II.

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.....	0,381	Matière.....	0,323
Eau.....	0,251	Azote.....	0,0532
Acide carbonique.	0,749		

	En centièmes.
Hydrogène.....	7,3
Carbone.....	53,6
Azote.....	16,4
Oxygène et soufre.....	22,7
	100,0

Les déterminations qui précèdent s'accordent complétement avec celles que l'on doit à MM. Scherer et Mulder.

Il résulte de ces analyses que l'osséine retirée d'os différents présente toujours la même composition; on voit en outre qu'il existe dans l'organisation animale un certain nombre de corps azotés isomériques avec l'osséine, mais qui s'en éloignent par leurs propriétés, car ils ne se transforment pas en gélatine par l'action de l'eau bouillante et même sous l'influence des acides.

Dans la suite de ce Mémoire j'aurai l'occasion de signaler plusieurs substances azotées qui viennent se ranger dans la même classe.

Ainsi j'ai trouvé, dans les os de certains palmipèdes et dans les arêtes de poissons, un corps azoté qui diffère

évidemment de l'osséine, car il résiste à l'action de l'eau bouillante et à celle des acides.

Pour le préparer, je traite par l'acide chlorhydrique étendu et froid des os d'oiseaux aquatiques ou des arêtes de poissons; lorsque l'acide a opéré la dissolution des sels calcaires, la matière organique est lavée à l'eau froide, puis soumise à l'action de l'eau bouillante; l'osséine contenue dans ces os se transforme en gélatine, et il reste en suspension dans l'eau une substance transparente élastique qui a conservé la forme de l'os. Cette matière soumise à l'analyse m'a paru isomérique avec l'osséine.

Substances albumineuses et substances organiques solubles dans les acides étendus.

L'osséine, purifiée par les méthodes que j'ai fait connaître précédemment, ne se dissout jamais dans l'eau en totalité; elle laisse toujours un léger résidu qui est de nature albumineuse et qui produit en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, au contact de l'air, la coloration bleue caractéristique pour les substances albumineuses.

En examinant ce résidu au microscope, on reconnaît qu'il est formé en grande partie par les vaisseaux sanguins; il est, du reste, en proportion très-faible et n'altère pas d'une manière appréciable la composition de l'osséine.

Il est facile de démontrer que les os contiennent en outre une petite quantité de substance organique, qui est beaucoup plus soluble dans les acides que l'osséine. En effet, lorsqu'on détermine par une calcination la quantité réelle de matière organique contenue dans un os, en tenant compte de l'acide carbonique qui provient de la décomposition du carbonate de chaux, et qu'on traite ensuite cet os par un acide même très-étendu, on obtient une quantité d'osséine qui ne représente pas la proportion de matière organique trouvée par la calcination : la différence qui s'élève souvent à 2 ou 3 centièmes est due à la substance organique qui a été entraînée par l'acide; ce corps organique se retrouve

du reste dans les dissolutions acides contenant les sels calcaires : il est difficile de déterminer sa nature qui est probablement complexe; je me contenterai donc de signaler ici son existence.

Phosphate de chaux.

Pour arriver à la composition du phosphate de chaux des os, on détermine en général avec précision : 1° l'acide carbonique contenu dans les os; 2° la chaux; 3° l'acide phosphorique; on transforme par le calcul l'acide carbonique en carbonate de chaux, et l'on admet que le reste de la chaux est uni à l'acide phosphorique pour constituer le phosphate de chaux des os.

Cette interprétation de résultats bruts de l'analyse ne me paraît pas rigoureuse; il existe en effet dans les os du fluorure de calcium et du phosphate de magnésie dont on ne tient pas compte dans le calcul précédent, et de plus, rien ne prouve que dans les os une partie de la chaux ne soit pas combinée à une petite quantité de la substance organique dont il a été question plus haut; dans ce dernier cas, il est évident que l'interprétation des résultats analytiques serait inadmissible.

J'ai donc dû chercher des démonstrations expérimentales prouvant, d'une part, que l'os ne contenait pas de combinaison de matière organique avec la chaux, et, de l'autre, donnant, d'une manière rigoureuse, la constitution du phosphate de chaux des os.

Les expériences que je vais décrire m'ont paru de nature à résoudre nettement la question.

Si une partie de la chaux contenue dans les os était en combinaison avec l'osséine, en transformant cette dernière substance en gélatine par l'action de l'eau bouillante, ou sous l'influence d'une dissolution de potasse très-étendue, il est évident que la chaux devrait se trouver à l'état de liberté dans le résidu inorganique provenant de cette réaction.

Or, en isolant les sels calcaires contenus dans les os par

les deux méthodes que je viens d'indiquer, et transformant toute l'osséine en gélatine, je n'ai pas retrouvé de traces de chaux libre dans le résidu calcaire provenant de la réaction.

Cette expérience tend à démontrer que, dans la substance osseuse, il n'existe pas de combinaison de la matière organique avec la chaux, mais elle ne me paraît pas encore présenter le caractère d'une démonstration rigoureuse; car on pourrait supposer que si la chaux n'est pas libre dans le résidu calcaire, c'est qu'elle se trouve absorbée par un phosphate de chaux bibasique, à mesure qu'elle est isolée, pour former le sel tribasique.

L'expérience suivante démontre, je crois, rigoureusement la constitution du phosphate de chaux contenu dans les os.

La poudre d'os, purifiée par l'eau, l'alcool et l'éther, a été soumise à l'action d'une dissolution d'azotate d'argent neutre. Il s'est formé du phosphate d'argent tribasique jaune; la liqueur est restée neutre, et il ne s'est pas dégagé d'acide carbonique.

La réaction de l'azotate d'argent sur le phosphate de chaux des os peut donc être représentée par la formule suivante :

$$Ph\,O^5,\ 3\,Ca\,O + 3\,(Az\,O^5,\ Ag\,O) = Ph\,O^5,\ 3\,Ag\,O + 3\,(Az\,O^5,\ Ca\,O).$$

Il est évident que si le phosphate de chaux des os n'eût pas été tribasique, la liqueur, après la double décomposition, serait devenue acide, et alors l'acide azotique libre, en réagissant sur le carbonate de chaux des os, aurait produit un dégagement d'acide carbonique; ce qui n'a pas eu lieu.

En rapprochant ces expériences de celles qui ont été faites avant moi, sur la composition du phosphate de chaux des os, il me paraît évident que ce sel doit être représenté par la formule $Ph\,O^5,\ 3\,Ca\,O$.

Carbonate de chaux.

L'existence du carbonate de chaux dans les os, qui est admise par tous les chimistes, me paraît incontestable; elle

est démontrée par l'action des acides énergiques sur la substance osseuse, qui dégagent à froid de l'acide carbonique et produisent des sels calcaires.

Pour prouver d'une manière plus nette encore la présence du carbonate de chaux dans les os, on peut, comme je l'ai fait souvent, transformer d'abord l'osséine de l'os en gélatine, et obtenir ainsi un mélange de phosphate de chaux et de carbonate de chaux. Ce mélange de sels calcaires, traité par l'acide carbonique, donne du bicarbonate de chaux qui se décompose par l'ébullition, et laisse déposer à l'état cristallisé le carbonate de chaux des os qui, dans ce cas, contient toujours un peu de phosphate calcaire.

Phosphate de magnésie.

Les os, comme on le sait, contiennent une petite quantité de magnésie dont on peut constater l'existence en traitant, par l'ammoniaque, la liqueur qui tient en dissolution les sels inorganiques des os dont la chaux a été éliminée; le phosphate ammoniaco-magnésien ne tarde pas à se précipiter.

Je ne connais pas de méthode permettant de constater rigoureusement sous quel état la magnésie existe dans la substance osseuse : il est assez rationnel d'admettre que, dans les os, une partie de la magnésie se trouve à l'état de phosphate tribasique, $Ph O^5, 3 Mg O$.

Phosphate ammoniaco-magnésien.

Jusqu'à présent on n'a pas démontré la présence du phosphate ammoniaco-magnésien dans la substance osseuse; comme ce sel accompagne dans presque toutes les circonstances le phosphate de chaux et le phosphate de magnésie, j'ai été conduit à rechercher l'ammoniaque dans les os.

Dans ce but, j'ai soumis de la poudre d'os à l'action d'une dissolution étendue et froide de potasse, ou, mieux encore, à celle d'un lait de chaux; j'ai constaté alors un dégagement très-notable d'ammoniaque.

Cette production d'ammoniaque ne peut pas être attribuée à l'action de l'alcali sur l'osséine; car, d'une part,

elle cesse au bout d'un certain temps lorsque le sel ammoniacal est décomposé, et, de l'autre, l'osséine, traitée par la même dissolution alcaline, ne dégage pas, comme je m'en suis assuré, de trace d'ammoniaque.

Pour démontrer d'une manière incontestable la présence de l'ammoniaque dans les os, j'ai traité par de l'acide chlorhydrique des os divers; les liqueurs acides soumises ensuite à l'analyse contenaient toutes du chlorhydrate d'ammoniaque, dont j'ai pu même déterminer la proportion exactement.

Il existe donc dans les os une certaine quantité d'ammoniaque, qui s'y trouve probablement à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium, d'après les observations de Morichini, de Gay-Lussac, de Berzelius, de Bibra, d'Erdmann, etc., existerait toujours dans la substance osseuse; d'après d'autres chimistes, au contraire, les os ne contiendraient pas de traces de fluorure de calcium, et l'acide qui aurait été pris pour de l'acide fluorhydrique, serait de l'acide phosphorique.

En considérant ces assertions contradictoires, j'ai pensé qu'il serait peut-être utile de soumettre la question à un nouvel examen; et pour éviter toute erreur relativement à la constatation de l'acide fluorhydrique, j'ai eu recours au seul caractère de l'acide fluorhydrique qui ne permet pas le doute, je veux parler de son action sur la silice.

La poudre d'os, la cendre d'os, et les sels calcaires retirés des os au moyen d'une dissolution étendue de potasse, ont été soumis successivement à l'action de l'acide sulfurique concentré en présence de la silice. Les gaz venaient se rendre au fond d'une éprouvette contenant de l'eau, et à la partie inférieure une couche de mercure.

J'ai obtenu dans toutes ces expériences un dégagement de fluorure de silicium qui, se décomposant en présence de l'eau, a donné des quantités notables de silice.

En traitant de la cendre d'os par de l'acide sulfurique concentré dans un vase de platine, j'ai obtenu également un acide attaquant le verre.

Ces expériences viennent donc confirmer les résultats annoncés par les observateurs que j'ai cités en premier lieu, et démontrent que le fluorure de calcium existe dans les os ; mais je dois ajouter que ce sel se trouve en quantité très-faible dans la substance osseuse, et que pour constater sa présence il faut avoir recours à des expériences délicates.

Sels solubles contenus dans les os.

Les os contiennent en petite proportion des sels solubles que l'on peut extraire facilement en faisant bouillir dans l'eau, pendant plusieurs heures, des os préalablement purifiés à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther.

Ces sels sont principalement des sulfates, des phosphates, et des chlorures alcalins : ils ne se retrouvent pas dans la cendre d'os. Une partie est volatilisée par la chaleur, ou altérée par la matière organique des os; ainsi les sulfates sont transformés en sulfures.

La cendre d'os abandonne à l'eau bouillante une certaine quantité de carbonates alcalins : ce qui prouve que dans la substance osseuse il existe une combinaison d'alcali avec un acide organique.

Résumé de l'analyse immédiate des os.

Il résulte des expériences que je viens de décrire et de toutes celles qui ont été faites avant moi sur le même sujet, que la substance osseuse, desséchée et débarrassée des matières grasses par des lavages à l'alcool et à l'éther, contient les principes immédiats suivants :

1°. Matière organique donnant de la gélatine par son ébullition avec l'eau, osséine;

2°. Matière organique très-soluble dans les acides, et combinée probablement avec la soude;

3°. Phosphate de chaux tribasique, $Ph O^5$, (3 Ca O);

4°. Phosphate de magnésie;

5°. Phosphate ammoniaco-magnésien (douteux);

6°. Carbonate de chaux;

7°. Fluorure de calcium;

8°. Sels minéraux solubles, tels que sulfates, phosphates et chlorures alcalins.

Quelques-uns de ces éléments ne se trouvent dans les os qu'en proportion très-faible, et leur dosage, difficile du reste, présentait peu d'intérêt au point de vue physiologique.

Il en est d'autres, au contraire, dont la détermination exacte offre une importance incontestable, et permet de résoudre certaines questions physiologiques intéressantes; je vais faire connaître les méthodes que j'ai employées pour doser ces derniers éléments.

Dosage de l'osséine.

Pour déterminer la proportion d'osséine contenue dans les os, je réduis d'abord les os en lames minces au moyen de la scie, et je les traite ensuite à froid par une liqueur acide contenant environ un dixième de son volume d'acide chlorhydrique concentré.

Je laisse le contact se prolonger pendant trente-six heures environ, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique; je lave ensuite l'osséine avec de l'eau distillée froide et je la dessèche à 130 degrés.

Je me suis assuré par des expériences nombreuses qu'une liqueur acide suffisamment étendue ne transforme pas sensiblement l'osséine en gélatine, et qu'elle enlève tous les sels inorganiques contenus dans les os; car l'osséine ainsi obtenue ne laisse pas un millième de cendres après sa combustion.

Dosage de la partie minérale d'un os.

Ce dosage comprend quatre opérations :

1°. Le dosage de la chaux ;

2°. Le dosage de la magnésie ;

3°. Le dosage de l'acide phosphorique ;

4°. Le dosage de l'acide carbonique.

Dans quelques cas, je me suis contenté simplement de déterminer les cendres des os ; la calcination était alors opérée dans un creuset de platine jusqu'à ce que le résidu fût entièrement blanc.

Dosage de la chaux.

La chaux a toujours été précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, et dosée à l'état de sulfate de chaux. Tous les dosages de substances inorganiques des os ont été faits au moyen de la substance osseuse elle-même, et non au moyen de la cendre d'os.

Pour doser la chaux, j'opère en général sur une quantité d'os qui varie de 300 à 500 milligrammes.

Je dissous la quantité d'os indiquée ci-dessus dans de l'acide chlorhydrique bouillant étendu de la moitié de son volume d'eau ; la dissolution se fait en quelques minutes ; la liqueur est en général limpide, ou du moins elle ne retient en suspension que des traces de matières grasses et albumineuses qui ne nuisent pas à l'opération.

Je sature la liqueur par l'ammoniaque, en m'arrêtant au moment où le phosphate de chaux commence à se précipiter, et en ayant surtout le soin d'éviter l'élévation de température résultant de la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide chlorhydrique en excès qui se trouve dans la liqueur ; dans ce but on entoure d'eau froide le ballon de verre dans lequel se fait la réaction ; sans cette précaution le phosphate de chaux deviendrait insoluble dans l'acide acétique.

Lorsque l'acide chlorhydrique a été saturé par l'ammo-

niaque, et que le phosphate de chaux commence à se déposer, la liqueur est reprise par l'acide acétique, et la chaux est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque et dosée ensuite à l'état de sulfate de chaux par la méthode ordinaire.

Dosage de l'acide phosphorique.

Après avoir successivement essayé les différentes méthodes qui ont été préconisées pour le dosage de l'acide phosphorique, je me suis décidé à doser l'acide phosphorique des os à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en prenant les précautions qui sont connues de tous les chimistes et que je vais rappeler ici succinctement. Ce mode de dosage m'a paru suffisamment exact pour la solution des questions analytiques qui se rapportent à la composition des os.

Lorsque la liqueur obtenue en faisant dissoudre la substance osseuse dans l'acide chlorhydrique a été débarrassée de la chaux par la méthode que j'ai décrite précédemment, je la rends alcaline par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, et j'y verse une dissolution de sulfate de magnésie contenant du sel ammoniac et ne précipitant plus par l'ammoniaque. Il se produit immédiatement un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien; la liqueur est conservée plusieurs heures avant d'être filtrée, parce que la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien n'est complète qu'au bout d'un certain temps. Le sel est alors jeté sur un filtre, lavé à l'eau ammoniacale et calciné en prenant les précautions ordinaires, c'est-à-dire en calcinant la plus grande quantité du phosphate dans l'intérieur du creuset, et le filtre dans le couvercle du creuset. Le poids du phosphate de magnésie fait reconnaître la quantité d'acide phosphorique contenue dans la substance osseuse.

Je ne considère pas ce dosage comme étant d'une grande précision, car pendant les lavages on ne peut éviter la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans les liqueurs

ammoniacales; mais, comme je l'ai dit précédemment, il présente, pour les analyses d'os, une exactitude suffisante.

Dosage de la magnésie.

La quantité de substance osseuse qui a été employée pour doser les éléments précédents, serait insuffisante pour déterminer la quantité de magnésie qui ne se trouve dans les os qu'en proportion très-faible. Aussi, tandis que pour les dosages précédents j'opérais sur une quantité d'os dépassant rarement $0^{gr},4$ à $0^{gr},6$, dans le dosage de la magnésie je prends toujours 2 à 3 grammes de substance osseuse.

L'os est traité par l'acide chlorhydrique étendu d'eau; la chaux est séparée au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, et la liqueur, rendue légèrement ammoniacale, est soumise à l'agitation et conservée pendant plusieurs heures à une température modérée : il se forme alors un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, dont le poids permet de déterminer la proportion de magnésie contenue dans l'os.

Les observations que j'ai présentées relativement à l'exactitude du dosage de l'acide phosphorique, s'appliquent évidemment au dosage de la magnésie.

Dosage de l'acide carbonique.

Je détermine la proportion d'acide carbonique contenue dans la substance osseuse en dissolvant 3 à 4 grammes d'os dans une liqueur acide, et en appréciant au moyen de la balance l'acide carbonique sec qui se dégage pendant cette dissolution. L'appareil servant à ce dosage se compose d'un petit flacon dans lequel, à un moment donné, l'acide peut réagir sur l'os; le gaz acide carbonique passe à travers un petit tube contenant du chlorure de calcium ou de la ponce sulfurique; lorsque l'expérience est terminée on peut, au moyen d'une aspiration, remplacer l'acide carbonique qui se trouve dans l'intérieur de l'appareil par de l'air sec. Ce petit appareil peut être placé facilement sur le plateau

d'une balance; son poids ne dépasse pas 60 ou 70 grammes; il est évident que la perte de poids qu'il éprouve pendant la dissolution de l'os dans l'acide représente exactement l'acide carbonique qui s'est dégagé; cet acide est ensuite transformé en carbonate de chaux par le calcul.

Dosage de l'ammoniaque.

J'ai déterminé la quantité d'ammoniaque qui existe dans les os à l'état de sel ammoniacal, en traitant d'abord 10 à 15 grammes d'os par l'acide chlorhydrique très-faible; la liqueur acide est décantée, puis traitée par un excès de soude; l'expérience se fait dans un ballon qui communique avec un appareil de Licbig contenant de l'acide chlorhydrique; le chlorhydrate d'ammoniaque ainsi formé est dosé par la méthode ordinaire, au moyen du chlorure de platine ammoniacal.

Il est résulté de plusieurs déterminations que la substance osseuse contient une quantité d'ammoniaque qui atteint rarement un millième.

Tels sont les éléments des os qui ont été déterminés dans les analyses dont je ferai connaître les résultats dans la suite de ce Mémoire : j'ai pensé qu'ils étaient les seuls dont le dosage présentât véritablement de l'intérêt, et pût être opéré du reste avec quelque certitude. C'est ainsi que dans mes analyses on ne trouvera pas de détermination analytique du fluorure de calcium : ce sel existe en effet dans les os en proportion très-faible, et, comme je l'ai dit précédemment, je ne connais aucune méthode analytique qui permette d'apprécier d'une manière exacte la quantité de ce sel contenue dans la substance osseuse.

Avant de passer en revue les différentes questions relatives à la constitution des os que j'ai traitées dans ce Mémoire, je crois devoir appliquer à l'analyse d'un os, pris au

hasard parmi tous ceux que j'ai examinés, les méthodes de dosages que je viens de faire connaître, afin de démontrer le parti que l'on peut tirer des données analytiques pour établir la constitution de la substance osseuse, et de préciser en même temps la limite d'exactitude que l'on doit attendre de ces sortes d'expériences.

Analyse d'un os d'aigle.

Dosage de la cendre. — En calcinant pendant une demi-heure au rouge vif $0^{gr},419$ d'os d'aigle purifié préalablement par l'eau, l'alcool et l'éther, puis desséché à 100 degrés, j'ai obtenu 0,277 de cendres, c'est-à-dire 66,1 pour 100.

Dans tous les dosages de cendres j'ai toujours reconnu que le résidu faisait effervescence avec les acides; l'acide carbonique qui se dégage dans ce cas n'est pas dû au carbonate de chaux, car l'incinération est toujours faite à une température assez élevée pour décomposer ce sel complétement, mais aux carbonates alcalins provenant de la décomposition des sels alcalins formés par les acides organiques qui existent dans la substance osseuse.

L'analyse de l'os d'aigle a été faite par les méthodes que j'ai exposées précédemment, elle a donné les résultats suivants :

Dosage de l'osséine.

Os.....	2,049
Osséine.....	0,534

D'où, 26 pour 100.

Dosage de l'acide carbonique.

Os.....	2,049
Acide carbonique.....	0,078

D'où, 3,8 pour 100.

Dosage de l'acide phosphorique.

Os.....	0,542
Acide phosphorique.....	0,1527

D'où, 28,1 pour 100.

Dosage de la chaux.

Os.....	0,542
Chaux.....	0,1999

D'où, 36,8 pour 100.

Dosage de la magnésie.

Os.....	2,049
Magnésie.....	0,01344

D'où, 0,61 pour 100.

En exprimant en centièmes les éléments qui ont été dosés on obtient les nombres suivants :

Osséine.....	26,00
Acide carbonique.....	3,00
Acide phosphorique...	28,10
Chaux.....	36,80
Magnésie.....	0,61
	95,31

On voit que dans cette analyse d'os d'aigle, qui a été faite sur 100 parties, le dosage des différents éléments ne donne que 95,31 parties; la perte est donc de 4,69.

Cette perte est due évidemment à l'eau, à l'ammoniaque, à l'acide fluorhydrique, aux sels organiques solubles qui ne peuvent être dosés par les méthodes que j'ai fait connaître.

En comparant ces résultats à ceux que j'ai obtenus dans les autres analyses d'os, j'ai constaté que la perte était presque toujours la même et qu'on pouvait en moyenne l'évaluer à 5 pour 100.

Si, d'une autre part, on compare le poids des substances minérales que j'ai dosées, au poids des cendres obtenues directement par l'incinération de l'os, on constate entre ces deux déterminations une différence qui n'est pas considérable.

En effet, dans les dosages séparés des substances inorga-

niques, j'ai trouvé

Acide phosphorique..	28,1
Chaux.....	36,8
Magnésie.....	0,6
	65,5

tandis que le dosage des cendres avait donné 66,1 pour 100. Cette différence de 0,6 pour 100 est due évidemment au fluor et aux sels alcalins.

Il résulte de l'analyse précédente qu'en se contentant de doser dans un os, l'osséine, l'acide carbonique, l'acide phosphorique, la chaux et la magnésie, on fait une perte de 4 à 5 pour 100; les dosages séparés de la chaux, de l'acide phosphorique et de la magnésie, représentent à un demi-centimètre près le poids des cendres obtenues en incinérant directement un os.

Les dosages qui précèdent, permettent de grouper les éléments inorganiques d'un os et de les reconstituer tels qu'ils se trouvaient dans la substance osseuse.

Ce que je dirai ici pour l'os d'aigle s'appliquera à tous autres os.

En admettant que dans l'os d'aigle l'acide carbonique est en combinaison avec la chaux, les 3,8 pour 100 d'acide carbonique prendraient 4,83 de chaux et donneraient 8,63 de carbonate de chaux.

Il reste donc 31,97 de chaux.

En se fondant sur la constitution ordinaire des phosphates, et en négligeant la faible proportion de phosphate ammoniaco-magnésien qui échappe à l'analyse, on peut admettre que la magnésie se trouve dans un os à l'état de phosphate tribasique; dans cette hypothèse les 0,61 pour 100 de magnésie prendraient 0,7 pour 100 d'acide phosphorique; il reste alors 27,4 pour 100 d'acide phosphorique, qui en s'unissant à 31,97 pour 100 de chaux forment très-exactement le phosphate de chaux représenté par la for-

mule

$$Ph O^5, 3 Ca O.$$

Les trois sels qui constituent presque exclusivement la partie minérale de la substance osseuse sont donc le carbonate de chaux, le phosphate de chaux tribasique PhO^5, $3CaO$, et le phosphate de magnésie tribasique, $PhO^5, 3MgO$.

En admettant les groupements précédents qui reposent, d'une part sur la constitution générale des phosphates, et de l'autre sur les données de l'analyse, on voit que dans l'os d'aigle les sels inorganiques se trouveraient dans les rapports suivants :

1,3 pour 100 de phosphate de magnésie tribasique;

8,6 pour 100 de carbonate de chaux;

59,4 pour 100 de phosphate de chaux tribasique.

Je démontrerai dans la suite de ce Mémoire que la proportion de substance minérale contenue dans la substance osseuse éprouve des variations notables, mais que pour les animaux adultes, les trois sels inorganiques précédents restent presque toujours entre eux dans le même rapport. En négligeant ici le phosphate de magnésie dont la proportion dépasse rarement un centième et demi, le phosphate et le carbonate de chaux se trouvent associés en général, dans la substance osseuse, suivant un rapport presque invariable, exprimé par 1 équivalent de carbonate de chaux, contre trois équivalents de phosphate de chaux tribasique $(CaO, CO^2) + 3(PhO^5, 3CaO)$.

Les différences que je signalerai plus tard dans la composition des os portent donc principalement sur les proportions variables d'osséine que la substance osseuse peut contenir, et non sur les rapports du carbonate de chaux aux phosphates de chaux et de magnésie, qui varient peu.

Après avoir fait connaître avec détail les méthodes analytiques que j'ai suivies, je vais actuellement me servir de l'analyse pour résoudre une série de questions qui se rap-

portent à la constitution de la substance osseuse, et qui intéressent à la fois la chimie et la physiologie animale.

Les différentes couches d'un même os ont-elles la même composition?

J'ai déjà dit précédemment que M. Flourens ayant établi qu'il se fait dans un os un mouvement continuel de l'extérieur au centre, il me paraissait important de rechercher s'il existe une différence de composition dans les différentes parties d'un même os.

Cette détermination devait du reste jeter quelque jour sur le mode de développement de la substance osseuse.

Mes expériences ont été faites sur le fémur et l'humérus d'homme, de femme, de bœuf et de vache.

Des couches concentriques étaient détachées dans l'os, au moyen d'une scie très-fine et soumises ensuite à l'analyse, après avoir été convenablement purifiées par l'eau, l'alcool et l'éther. La dessiccation de ces os a été faite à 100 degrés. J'ai reconnu dans les derniers temps de mon travail que les os ainsi desséchés retenaient encore trois ou quatre centièmes d'eau qui ne se volatilisaient que par une dessiccation à 140 degrés; les analyses que je vais citer peuvent donc servir à résoudre la question précédente, mais elles ne font pas connaître d'une manière précise la quantité de substance organique contenue dans les os.

NOMS DES OS.	NOMS DES COUCHES.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
HUMÉRUS d'une femme de 22 ans.	Couche extérieure	63,4	57,9	1,5	6,8
	Couche médiane	65,7	59,6	1,5	6,8
	Couche intérieure	64,6	58,7	1,5	6,8
FÉMUR d'une femme de 22 ans.	Couche extérieure rapprochée du col	61,0	59,4	1,3	7,7
	Couche intérieure rapprochée du col	63,0	58,5	1,3	7,9
	Couche extérieure de la partie médiane	62,9	"	"	"
	Couche intérieure de la partie médiane	61,5	"	"	"
FÉMUR d'une femme de 80 ans.	Couche extérieure	65,1	60,9	1,2	7,5
	Couche médiane	64,3	57,9	1,2	9,7
	Couche intérieure	64,5	55,9	1,3	9,7
HUMÉRUS DE BOEUF.	Couche extérieure rapprochée du col	70,4	65,0	1,7	7,7
	Couche intérieure rapprochée du col	70,1	65,4	1,7	7,9
	Couche extérieure de la partie médiane	70,2	64,1	1,7	8,6
	Couche intérieure de la partie médiane	70,1	64,6	1,7	7,9
	Couche extérieure de l'extrémité	69,2	64,3	1,7	7,9
	Couche intérieure de l'extrémité	70,2	65,0	1,7	8,1
FÉMUR de vache adulte.	Couche extérieure	66,6	"	"	"
	Couche médiane	66,8	"	"	"
	Couche intérieure	66,4	"	"	"

En consultant les analyses dont les résultats sont consignés dans le tableau précédent et en s'arrêtant principalement à celles qui se rapportent aux os de bœuf et de vache, que je considère comme étant plus exactes que les premières parce qu'elles ont été faites sur des os assez épais pour que les couches fussent faciles à détacher, on reconnaît que les couches d'âges différents, qui constituent un même os, présentent une même composition chimique; ainsi les nouvelles couches osseuses sécrétées par le périoste ont la même composition que celles qui sont sur le point d'être résorbées, et qui sont par conséquent de plus ancienne formation.

J'attribue les différences qui apparaissent dans les premières analyses aux difficultés que j'ai rencontrées dans la purification des os de la femme de 22 ans, qui étaient injectés de sang et de graisse.

L'humérus de bœuf a été purifié, au contraire, avec la plus grande facilité; en le prenant dans ses différentes parties, il a présenté, comme on le voit, une composition invariable.

Le résultat physiologique que j'ai énoncé précédemment, et qui est relatif à l'identité de composition de toutes les parties d'un même os, peut donc être considéré comme certain; il se trouve, du reste, confirmé par les autres faits, se rapportant au développement des os, que j'exposerai dans la suite de ce travail.

La partie spongieuse d'un os a-t-elle la même composition que la partie dense du même os?

Pour résoudre cette question, j'ai analysé comparativement les parties denses et spongieuses prises sur les mêmes os. Ces analyses comparatives ont été appliquées à différents os longs.

On sait que la partie spongieuse d'un os est toujours injectée de sang, de corps gras, et qu'elle contient un grand

nombre de vaisseaux sanguins ; j'ai apporté les plus grands soins dans la purification des os que je soumettais à l'analyse ; les parties spongieuses des os ont été épuisées par l'eau, l'alcool et l'éther ; j'ai donc lieu de penser qu'elles étaient pures, et que les différences constatées par l'analyse ne sont pas dues à des matières étrangères laissées par les dissolvants.

Cependant je dois dire que les procédés de purification que j'ai employés n'ont pas d'action sur les vaisseaux sanguins que la partie spongieuse des os peut contenir.

Les analyses suivantes ont été faites sur des os desséchés à 100 degrés.

NOMS DES OS.	NOMS des parties des os.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONAT de chaux.
FÉMUR d'un garçon de 18 mois.	Partie dense.....	61,0	58,0	0,5	"
	Partie spongieuse	57,0	"	"	"
FÉMUR d'un homme de 30 ans.	Partie dense.....	65,0	57,7	1,3	9,3
	Partie spongieuse.	56,0	52,0	1,3	"
FÉMUR de femme de 88 ans.	Partie dense.....	60,7	53,8	1,3	9,3
	Partie spongieuse.	55,2	50,3	1,2	7,0
FÉMUR d'un veau mort-né.	Partie dense.....	60,4	"	"	"
	Partie spongieuse.	57,5	"	"	"

Il résulte de ces expériences que la partie spongieuse d'un os laisse par l'incinération moins de cendres que la partie dense du même os. La proportion de substance organique est donc plus considérable dans un cas que dans l'autre. Lorsqu'on voudra comparer entre elles les compositions des os appartenant aux différents animaux, il sera donc indispensable d'établir la comparaison sur les os de même espèce.

Chez le même individu, l'âge fait-il varier la composition des os?

Je ferai d'abord connaître les compositions des os provenant d'individus de même espèce, mais à des âges différents.

NOMS DES OS.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Fœtus de 6 mois; fémur.....	63,0	58,9	"	5,8
Fille née viable; fémur.....	63,0	58,9	0,5	2,5
Garçon de 18 mois; fémur....	61,6	58,0	0,5	2,5
Premiers points osseux formés dans la matière cartilagineuse d'un fœtus.....	60,0	"	"	"
Femme de 22 ans; fémur.....	61,0	59,4	1,3	7,7
Homme de 30 ans; fémur	63,2	57,7	1,2	9,3
Homme de 40 ans; fémur... ..	64,2	56,3	1,3	10,2
Femme de 80 ans; fémur.....	64,6	57,1	1,2	7,5
Femme de 88 ans; fémur..	60,7	53,8	1,3	9,3
Femme de 97 ans; fémur	60,8	51,9	1,3	9,3
Veau de 5 mois; fémur..... ..	65,1	60,4	1,2	8,4
Jeune taureau; fémur	69,3	60,5	1,9	8,4
Bœuf; humérus.....	70,4	64,1	2,1	7,7
Vache adulte; fémur.....	66,4	"	"	9,3
Vieille vache; fémur.....	68,3	59,6	3,3	7,9
Agneau; fémur.....	67,7	61,3	1,5	8,4
Mouton adulte; fémur.....	70,0	63,8	1,3	7,7

Il résulte des analyses qui précèdent, que l'âge ne paraît pas faire varier d'une manière très-notable la composition des os; on a vu, en effet, l'os d'un fœtus laisser par l'incinération la même quantité de cendres qu'un os de femme de 97 ans, et les premiers points osseux qui apparaissent dans la masse cartilagineuse qui précède chez le jeune animal l'os proprement dit, contenir autant de sels calcaires que l'os appartenant à l'animal adulte.

C'est donc à tort que l'on a admis pendant longtemps que

l'os d'un enfant était beaucoup plus cartilagineux que l'os d'un vieillard, et que ce dernier se brisait plus facilement que le premier, parce qu'il était plus chargé de substance calcaire.

Si l'os de vieillard est plus friable que l'os d'un enfant ou que celui d'un adulte, c'est qu'il est beaucoup plus spongieux; avec l'âge, l'épaisseur de la partie dense et dure des os va toujours en diminuant et se trouve remplacée par la matière spongieuse, comme je l'ai reconnu sur un grand nombre d'os de vieillards que M. le Dr Cazalis a bien voulu mettre à ma disposition. Les os d'enfants sont en outre plus aqueux que les os de vieillards et présentent plus d'élasticité. En un mot, les différences de friabilité des os appartenant à des individus d'âges différents ne dépendent pas de la composition chimique qui dans les deux cas est presque identique, mais de la constitution physique et de l'épaisseur de la substance osseuse.

Je viens de démontrer précédemment que l'âge n'apporte pas, en général, de modifications bien sensibles dans la composition des os; je dois dire cependant qu'il résulte de mes expériences que l'élément minéral qui paraît varier un peu et augmenter sensiblement avec l'âge est le carbonate de chaux. J'ai trouvé toujours plus de carbonate de chaux dans l'os d'un vieillard que dans celui d'un enfant.

L'os d'un jeune veau contient ordinairement 6 pour 100 de carbonate de chaux, tandis qu'on en trouve 9 pour 100 dans l'os d'une vache ou dans celui d'un bœuf.

Un os se forme-t-il par l'incrustation lente et successive de la substance cartilagineuse par les sels calcaires?

Mes analyses de la substance osseuse et toutes les observations que j'ai faites sur le développement des os me permettent de résoudre nettement la question précédente.

Dans cette partie de mes recherches, j'ai été secondé par les conseils bienveillants de M. Flourens, qui a mis

à ma disposition des os de nouvelle formation, et les premiers points osseux développés dans la masse cartilagineuse qui se présente à la suite des fractures d'os.

En soumettant à l'analyse ces points osseux de nouvelle formation, j'ai reconnu qu'ils laissaient par l'incinération la même proportion de cendres que les os qui avaient été fracturés.

J'ai extrait, en outre, avec le plus grand soin, les premiers points osseux qui se montrent au milieu de la substance cartilagineuse qui termine le fémur des fœtus, et je les ai soumis à l'analyse.

Il est résulté de mes expériences que ces points osseux laissaient par l'incinération de 60 à 62 pour 100 de cendres, et que ces cendres avaient la même composition que celles qui proviennent de la calcination des os ordinaires.

En examinant la substance cartilagineuse qui entoure les points osseux, j'ai reconnu qu'elle ne contient pas sensiblement de sels calcaires, et qu'elle laisse par l'incinération 2 à 3 centièmes de cendres qui ne présentent aucune analogie avec les cendres d'os, car elles sont formées presque exclusivement par du carbonate de soude. De plus, cette matière cartilagineuse n'est pas celle qui existe dans les os, car, en la faisant bouillir dans l'eau, elle donne de la chondrine; tandis que l'osséine, dans les mêmes circonstances, produit, comme on le sait, de la gélatine.

Ces expériences me paraissent décisives, et démontrent d'abord que ce n'est pas la substance cartilagineuse qui entre dans la composition de la substance osseuse, puisqu'on ne la retrouve pas dans l'os une fois formé; elles prouvent en outre que l'os ne se produit pas par l'incrustation successive de la partie cartilagineuse, car alors l'analyse constaterait dans cette masse cartilagineuse une certaine proportion des sels calcaires qui forment l'os, et elle permettrait de suivre l'incrustation qui serait, dans ce cas, lente et successive, tandis qu'on voit apparaître immédia-

tement le point osseux présentant la composition qu'il conserve dans l'os tout formé.

Ainsi *le cartilage ne se change pas en os, il ne s'incruste pas successivement de sels calcaires;* mais c'est dans sa masse que l'os se développe : il fait place à la substance osseuse, qui se compose alors de la réunion d'un certain nombre de corpuscules solides qui, à l'état naissant, présentent une composition qu'ils conservent dans l'os complétement formé.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux qui ont été constatés par M. Nélaton, et énoncés avec netteté par MM. Ch. Robin et Verdeil dans leur *Traité de Chimie anatomique.*

Analyses comparatives des os d'animaux appartenant aux divers groupes du règne animal.

Les nombreuses analyses dont je présente ici les résultats ont eu pour but de déterminer les différences que l'espèce peut apporter dans la composition chimique de la substance osseuse appartenant aux principaux animaux vertébrés.

NOMS DES OS (1).	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Fœtus sexe masc. de 4 mois; fém.	61,7	60,2	"	"
Fœtus masc. de 6 mois fémur.	62,8	60,2	"	"
Fœtus sexe féminin; fémur.....	63,0	"	"	"
Fœtus fem. de 7 mois; humérus.	62,8	"	"	"
Fille née viable; fémur.....	64,8	60,8	"	"
Garçon de 18 mois; fémur.....	64,6	61,5	"	"
Femme de 22 ans; omoplate....	63,3	60,0	"	"
Femme de 22 ans; crâne.....	64,1	57,8	1,7	10,9
Femme de 22 ans; fémur.....	64,6	"	"	"
Femme de 22 ans; humérus.....	64,1	"	"	"
Homme. Partie spong. du fémur.	61,0	"	"	"
Homme. Partie dense du fémur.	65,0	"	"	"
Homme de 40 ans; fémur.....	64,2	56,9	1,3	10,2
Femme de 80 ans; fémur.....	64,6	60,9	1,2	7,5
Femme de 81 ans; fémur.....	64,5	58,1	1,2	10,0
Femme de 88 ans; fémur.....	64,3	57,4	1,3	9,3
Femme de 88 ans. Partie spongieuse; fémur.....	59,7	54,0	1,2	7,0
Femme de 97 ans; fémur.....	64,9	57,0	1,2	9,3
Momie égyptienne (femme); fémur....	65,0	58,7	1,7	5,9
Saky; fémur.....	64,0	"	"	"
Kinkajou; fémur.....	62,0	"	"	"
Genette.....	70,2	"	"	"
Chienne; fémur.....	62,1	59,0	1,2	6,1
Jeune lionne; fémur.....	64,7	60,0	1,5	6,3
Panthère; fémur.....	65,6	"	"	"
Morse.....	63,1	53,9	1,5	9,3
Lapin; fémur	66,3	58,7	1,1	6,3
Cochon d'Inde	71,8	"	"	"
Eléphant des Indes.....	66,8	62,2	1,2	5,6
Rhinocéros de Java.	65,3	60,0	2,3	5,2
Cheval; fémur.	70,4	"	"	"
Veau mort-né. Partie spongieuse; fémur	61,5	60,5	1,2	"
Veau mort-né. Partie dense; fémur.....	64,4	59,4	1,7	5,2

(1) Mes analyses ont été faites, autant que possible, sur des os longs.

NOMS DES OS.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Veau de 5 mois; fémur	69,1	61,2	1,2	8,4
Vache adulte; fémur	70,7	"	"	"
Vache; fémur	71,5	"	"	"
Vieille vache; fémur	71,1	"	"	"
Vieille vache; fémur	71,3	62,5	2,7	7,9
Bœuf; humérus	70,4	61,4	1,7	8,6
Bœuf; humérus	70,2	62,4	1,7	7,9
Taureau; fémur	69,3	59,8	1,5	8,4
Agneau; fémur	67,7	60,7	1,5	8,1
Mouton; fémur	70,0	62,9	1,3	7,7
Chevreau; fémur	68,0	58,3	1,2	8,4
Cachalot	62,9	51,9	0,5	10,6
Baleine; partie spongieuse	57,5	"	"	"
Aigle	70,5	60,6	1,7	8,4
Vautour	66,2	"	"	"
Grand duc (Hibou)	71,3	61,6	1,5	8,8
Autruche. Partie dense	70,0	"	"	"
Autruche. Partie spongieuse	67,0	"	"	"
Outarde	71,1	"	"	"
Poulet	68,2	64,4	1,1	5,6
Dindon	67,7	63,8	1,2	5,6
Perdrix	70,7	65,4	"	"
Héron	70,6	62,5	1,5	10,2
Grive	66,6	63,0	"	"
Oiseau-mouche; os de la tête	55,0	"	"	"
Oiseau-mouche; os des membres	59,0	"	"	"
Sarcelle	73,5	68,4	1,3	5,6
Tortue de mer; carapace	64,3	58,0	1,2	"
Tortue de terre; carapace	64,0	56,0	1,3	10,7
Crocodile; os cutané	64,6	58,3	traces.	9,7
Crocodile	64,0	58,3	0,5	7,7
Serpent	67,5	"	"	"
Morue	61,3	55,1	1,3	7,0
Morue	61,2	55,0	1,3	6,5
Barbüe	60,2	"	"	"
Sole	54,0	"	"	"
Alose	50,0	"	"	"
Carpe	61,4	58,1	1,1	4,7

NOMS DES OS.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Brochet..	66,9	64,2	1,2	4,7
Anguille.....	57,0	56,1	traces.	2,2
Baudroie; grosses vertèbres....	57,8	"	"	"
Baudroie; dents	61,0	"	"	"
Tétrodon; maxillaire avec dents.	76,0	"	"	"
Genre diodon, épines de la peau.	68,8	"	"	"
Squale.....	62,6	"	"	"
Raie ; cartilage.....	30,0	27,7	traces.	4,3
Raie; boucles...	65,3	64,4	traces.	1,3
Lamproie; tête avec dents.....	2,2	"	"	"

Les analyses dont je viens de reproduire les principaux résultats, et qui ont été faites, comme on le voit, sur les os des principaux animaux vertébrés, conduisent aux conséquences suivantes :

Les os appartenant aux animaux qui diffèrent le plus entre eux par leur organisation, présentent à peu près la même composition chimique. On voit, en effet, que l'os d'un homme se confond presque entièrement par sa composition chimique avec les os de veau, de lion, de chevreau, de lapin, de rhinocéros, d'éléphant, de cachalot, de morse, d'autruche, de tortue, de morue, de barbue, etc., etc.

Ainsi la substance osseuse devant présenter chez les animaux les plus divers les mêmes propriétés physiques, la même solidité, possède une composition chimique qui paraît presque invariable.

Ce fait général étant une fois admis, on peut cependant, en considérant les analyses précédentes, signaler dans la composition des os des différences notables.

En étudiant les os des mammifères, j'ai toujours reconnu que les os d'animaux se nourrissant exclusivement de sub-

stances végétales, étaient plus riches en sels calcaires que ceux d'animaux carnivores (1).

Les os des oiseaux contiennent en général plus de sels calcaires que les os des mammifères carnivores, et se rapprochent, par leur composition chimique, des os des mammifères herbivores.

Les os des reptiles se confondent, par leur composition, avec les os des mammifères carnivores.

Quant aux os des poissons, ils ont présenté dans leur composition des différences qui s'accordent d'une manière fort curieuse avec les principes zoologiques qui ont servi à les classer. Ainsi les poissons osseux ont des os présentant la même composition que ceux des mammifères; tandis que les os des poissons cartilagineux sont, au contraire, très-riches en substances organiques, et ne contiennent qu'une faible quantité de sels calcaires. Un cartilage de lamproie ne contient plus de sels calcaires, aussi ne peut-il plus être assimilé à un os. Les os des poissons sont donc ceux qui m'ont offert dans leur composition les plus grandes variations (2).

Points osseux trouvés dans les artères.

Il existe, comme on le sait, dans les artères des vieillards des concrétions crétacées que l'on a comparées souvent à des points osseux; j'ai donc pensé que l'analyse de ces productions crétacées pouvait présenter ici quelque intérêt.

J'ai soumis à l'analyse deux de ces concrétions qui m'ont été remises par M. le Dr Cazalis.

---

(1) Toutes mes analyses d'os de vertébrés ont été faites sur des os que MM. Duméril et Geoffroy-Saint-Hilaire ont bien voulu mettre à ma disposition.

(2) Pour être compris de tout le monde, j'ai conservé ici la division ancienne des poissons, en poissons osseux, fibro-cartilagineux, et cartilagineux.

Points osseux de l'aorte d'une femme de 88 ans.		*Points osseux de l'aorte d'une femme de 82 ans.*	
Cendres.....	74,2	Cendres.....	78,2
Chaux.....	42,4	Chaux.....	48,9
Acide phosphorique.	30,2	Acide phosphorique.	28,9
Acide carbonique...	5,2	Acide carbonique...	4,0
Magnésie.....	traces.	Magnésie.....	traces.

Il résulte de ces analyses que les sels calcaires qui produisent les ossifications d'artères sont les mêmes que ceux qui existent dans la substance osseuse, et qu'ils se trouvent unis dans les mêmes proportions; mais la substance organique qui se trouve dans ces concrétions crétacées n'est pas de l'osséine; elle ne se dissout pas sous l'influence de l'eau bouillante et ne se change pas en gélatine : elle me paraît être plutôt de nature albumineuse.

Sous ce rapport, les substances crétacées qui ossifient les artères des vieillards, s'éloignent par leur composition des os proprement dits.

Analyses des os fossiles.

Les os fossiles ont déjà été analysés par plusieurs chimistes, et principalement par MM. Girardin et Preisser, qui ont publié sur cette question intéressante un travail complet. On sait également que M. Chevreul a démontré la présence du fluorure de calcium dans un certain nombre d'os fossiles.

En soumettant quelques os fossiles à l'analyse, je me suis proposé surtout d'examiner la matière organique qu'ils contiennent et de rechercher jusqu'à quel point il était possible d'établir une comparaison entre la composition de ces os et celle des terrains dans lesquels ils sont déposés.

Les résultats de mes analyses d'os fossiles sont exprimés dans le tableau suivant :

NOMS DES OS.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux	MATIÈRES siliceuses et fluorure de calcium.	MATIÈRE organique.
Bœuf fossile des cavernes d'Oreston; métatarsien, partie extérieure ayant l'aspect du bois	80,4	71,1	1,5	11,8	"	10,3
Bœuf fossile des cavernes d'Oreston; métatarsien, partie intérieure devenue très-friable	80,6	71,5	1,7	11,3	"	11,0
Bœuf fossile des cavernes d'Oreston; métatarsien, partie spongieuse	84,2	63,3	1,2	5,2	17,2	8,0
Rhinocéros fossile de Sansan (Gers); vertèbres	83,4	59,0	"	41,3	2,6	traces.
Rhinocéros fossile de Sansan (Gers); côtes	83,1	66,8	"	27,5	1,4	traces.
Hyène fossile (cavernes de Kirkdale); os long	75,5	72,0	1,3	4,7	"	20,0
Rhinocéros fossile; vertèbres dorsales	69,5	25,7	0,4	57,5	8,5	"
Rhinocéros fossile; humérus	73,0	32,4	0,4	64,0	6,2	"
Rhinocéros fossile; dents	90,4	65,2	0,7	13,8	14,5	"
Mastodonte fossile; défense	90,4	56,5	0,7	13,1	24,3	"
Ours fossile; partie dense de l'os	83,9	59,7	0,4	23,6	9,8	"
Ours fossile; partie spongieuse	76,7	23,1	1,2	67,5	14,0	"
Tatou fossile; écailles	80,7	55,0	0,4	23,8	12,4	"
Anoplothérium fossile; vertèbres caudales	84,0	53,1	0,4	20,4	19,4	"
Tortue fossile; vertèbres	87,0	61,1	0,7	10,6	18,6	"

Les analyses des os fossiles que je viens de citer conduisent aux conséquences suivantes (1) :

1°. Dans un os fossile, l'osséine est plus ou moins détruite et remplacée alors par différentes matières minérales incrustantes.

2°. La proportion de substance organique qui reste dans un os fossile est très-variable : j'ai trouvé certains os fossiles qui ne retenaient plus de traces d'osséine, et d'autres qui en contenaient encore 8, 10 et jusqu'à 20 pour 100. Cette osséine des os fossiles présente toutes les propriétés de l'osséine, elle se transforme en gélatine dans les mêmes circonstances que l'osséine que l'on retire des os ordinaires.

3°. Les substances minérales qui incrustent les os fossiles sont principalement la silice, le sulfate de chaux, le fluorure de calcium et surtout le carbonate de chaux; la proportion de ce dernier sel peut s'élever quelquefois dans un os fossile, jusqu'à 67 pour 100. La silice qui incruste un os fossile est à l'état de quartz, c'est-à-dire sous la modification insoluble dans les acides et les alcalis étendus.

4°. L'incrustation minérale s'est faite en général d'une manière plus complète dans les os spongieux que dans les os denses.

5°. L'analyse d'un os fossile peut faire connaître la nature du terrain dans lequel il a été déposé; dans un terrain crétacé, l'os fossile est toujours incrusté de carbonate de chaux; on trouve au contraire en abondance de la silice dans un os fossile qui sort d'un terrain riche en matières siliceuses.

6°. Il ne me paraît pas possible de déterminer, même approximativement, l'âge d'un os fossile en appréciant la quantité d'osséine qu'il retient, car la proportion de substance organique qui reste dans l'os dépend uniquement du

(1) Ces analyses ont été faites sur des échantillons qui m'ont été donnés par M. Duvernoy.

degré de porosité de la substance osseuse. J'ai trouvé en effet, dans le même os fossile, des proportions variables de matière organique, en soumettant à des analyses comparatives la partie dense et la partie spongieuse d'un os.

7°. Dans quelques os fossiles j'ai retrouvé, à peu de chose près, la quantité de phosphate de chaux tribasique qui existe dans l'os ordinaire; mais dans d'autres os fossiles la proportion de ce sel diminue considérablement et tombe à 25 pour 100.

8°. La proportion de phosphate de magnésie n'éprouve pas de variation bien sensible; elle diminue cependant lorsque le phosphate de chaux est remplacé par du carbonate de chaux ou des substances siliceuses.

Bois de ruminants.

L'analogie qui existe entre le mode de développement des bois d'animaux de la famille des cerfs et la production de la substance osseuse, devait faire croire que les bois d'animaux se rapprocheraient beaucoup par leur composition des os proprement dits. Les analyses que je vais citer démontrent en effet que le bois d'un animal présente, par sa composition chimique, la plus grande analogie avec la partie spongieuse d'un os. Les substances organiques et inorganiques sont les mêmes dans les deux cas, et se trouvent à peu près associées dans les mêmes proportions.

Les bois de ces animaux diffèrent donc complétement des cornes que l'on trouve chez les animaux ruminants.

Dosages des cendres laissées par l'incinération des bois de différents animaux.

Renne adulte.....	67,5	pour 100.
Renne (jeune bois)... ...	47,2	»
Daim adulte.....	57,4	»
Biche de France.....	66,8	»
Cerf (jeune bois)..... ...	46,1	»
Cerf de France de 5 ans....	61,9	»
Cerf de France de 7 ans....	62,6	»

Les substances minérales qui existent dans les bois d'animaux sont, comme pour les os, le phosphate de chaux, le phosphate de magnésie et le carbonate de chaux.

J'ai toujours reconnu que la substance minérale est plus abondante dans les bois anciens que dans les jeunes bois.

Les analyses qui suivent démontrent que les sels contenus dans les bois d'animaux sont à peu près dans les mêmes proportions que dans les os.

NOMS DES BOIS.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Bois de cerf de France de 5 ans.	61,9	58,1	traces.	3,8
Bois de cerf commun de 7 ans.	62,6	58,8	traces.	6,1

Dents d'animaux.

On doit à M. Lassaigne un travail très-étendu sur la composition chimique des dents. Ces recherches, qui sont fort exactes, devaient me dispenser de soumettre les dents d'animaux à des analyses nombreuses. J'ai voulu seulement analyser isolément les trois substances qui peuvent entrer dans la composition d'une dent, de façon à établir, d'une manière nette, les différences qui existent entre le cément, l'émail et l'ivoire.

Émail de dent d'hippopotame.

Matière organique insoluble dans l'acide chlorhydrique	3,0
Phosphate de chaux	86,6
Carbonate de chaux	3,4
Magnésie	traces.
Matière organique soluble dans l'acide chlorhydrique, sels alcalins, fluorure de calcium, etc.	7,0
	100,0

Ivoire d'une dent d'hippopotame.

Chaux	35,3
Acide phosphorique	28,3
Magnésie	2,9
Acide carbonique	2,8

NOMS DES PARTIES DE LA DENT.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Dent d'un bœuf; cément	67,1	60,7	1,2	2,9
Dent d'un bœuf; émail	96,9	90,5	traces.	2,2
Dent d'un bœuf; ivoire	74,8	70,3	4,3	2,2

Ces analyses de dents conduisent aux conséquences suivantes :

1°. L'émail des dents s'éloigne entièrement de la substance osseuse par sa composition chimique. Il ne contient pas plus de 2 à 3 pour 100 de substance organique et 3 à 4 centièmes de carbonate de chaux : il est donc presque exclusivement formé de phosphate de chaux, dont la proportion peut aller jusqu'à 90 pour 100.

2°. L'ivoire paraît avoir à peu près la composition des os; toutefois dans cette substance les proportions des phosphates de chaux et de magnésie sont souvent plus fortes que dans les os proprement dits.

3°. La matière qui entoure la dent de certains animaux, comme la dent de bœuf par exemple, et que l'on nomme *cément*, présente exactement la même composition que l'os.

Analyses des écailles de poissons.

Les écailles des différents animaux m'ont présenté les compositions suivantes :

NOMS DES ÉCAILLES.	CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Écailles osseuses de lépisostée..	59,3	51,8	7,6	4,0
Écailles de coffre.....	51,0	44,6	"	5,2
Écailles de maigre (poisson de mer).....	41,9	36,4	0,7	2,0
Écailles de brochet.....	43,4	42,5	traces.	1,3
Écailles de carpe.....	34,2	33,7	traces.	1,1

Ces analyses démontrent que les écailles se rapprochent des os; les écailles osseuses de certains animaux se confondent même souvent par leur composition avec les os proprement dits. Les écailles de poissons peuvent également être considérées comme des os contenant une plus grande proportion de substance organique que les os ordinaires, et qui sous ce rapport présentent de l'analogie avec les os cartilagineux des poissons. Ces résultats s'accordent entièrement avec ceux que M. Chevreul a constatés il y a longtemps dans ses analyses d'écailles de poissons.

J'ai soumis à l'analyse les écailles de différents serpents; il était facile de prévoir qu'elles s'éloigneraient entièrement des écailles de poissons: elles sont formées exclusivement par une substance gélatineuse semblable à celle qui constitue l'épiderme. Soumises à la calcination, elles laissent un résidu de cendres alcalines qui ne dépasse pas 3 centièmes.

Squelette tégumentaire des crustacés.

Quoique le squelette tégumentaire des crustacés ne présente pas, au point de vue physiologique, d'analogie avec la substance osseuse, et qu'on doive plutôt le considérer comme une espèce d'épiderme endurci par des dépôts calcaires, j'ai pensé qu'il était important de soumettre à l'analyse quelques tests de crustacés.

Test de langouste.		*Test d'écrevisse.*	
Phosphate de chaux.	6,7	Phosphate de chaux.	6,7
Carbonate de chaux.	49,0	Carbonate de chaux.	56,8
Matière organique. .	44,3	Matière organique...	36,5

Ces analyses démontrent que la partie inorganique du test de crustacé est principalement formée de carbonate de chaux qui est associé à quelques centièmes de phosphate de chaux. Ces substances calcaires sont déposées, d'une manière très-irrégulière, sur l'épiderme tégumentaire; car, en soumettant à l'analyse les différentes parties d'un test de crustacé, provenant du même individu, j'ai trouvé souvent des proportions de matières inorganiques variant de 37 à 47 pour 100.

La substance organique qui constitue en grande partie le squelette tégumentaire des crustacés est, comme on sait, identique avec celle qui forme le squelette tégumentaire des insectes ; M. Braconnot lui a donné le nom de *chitine*.

La chitine est une des matières les plus remarquables de l'organisation animale par ses propriétés et sa composition. Je consignerai ici quelques résultats qui sont de nature à compléter l'histoire de cette substance.

La préparation de la chitine ne présente aucune difficulté : elle s'opère de la manière suivante :

Les différentes parties du squelette tégumentaire d'un crustacé sont traitées d'abord à froid par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, de manière à dissoudre complétement les sels calcaires qui se trouvent à la surface du test; on le lave à l'eau distillée, et on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec une dissolution de potasse, qui dissout les substances albumineuses adhérentes au test, et qui n'exerce pas d'action sur la chitine.

Cette substance est de nouveau lavée à l'eau distillée, puis purifiée au moyen de l'alcool et de l'éther.

La chitine, ainsi préparée, jouit des propriétés suivantes: elle est solide, transparente, d'aspect corné, insoluble dans

l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Les acides étendus, les alcalis n'exercent sur elle aucune action; on peut la considérer comme une des substances organiques les plus inaltérables que l'on connaisse. Soumise à l'analyse, elle a présenté la composition suivante :

I.		II.	
Matière.....	0,305	Matière.....	0,231
Eau.....	0,183	Eau.....	0,140
Acide carbonique.	0,485	Acide carbonique	0,368
	En centièmes.		En centièmes.
Hydrogène.....	6,6	Hydrogène.....	6,7
Carbone.....	43,3	Carbone.....	43,4
Oxygène...	50,1	Oxygène....	49,9
	100,0		100,0

Cette substance, calcinée avec un mélange de chaux et et de soude, n'a pas dégagé d'ammoniaque.

Ces analyses démontrent que la chitine n'est pas azotée, comme on le savait déjà, et que sa composition correspond à celle de la cellulose; c'est-à-dire qu'elle peut être représentée par du carbone et de l'eau.

En partant de cette composition, il m'a paru intéressant de rechercher si la chitine, semblable à un certain nombre de substances neutres isomériques avec elle, pourrait donner un composé détonant en se combinant aux éléments de l'acide azotique, et si, par l'action des acides étendus, elle se transformerait en glucose.

Les expériences ont démontré que la chitine diffère essentiellement des corps neutres non azotés; car, soumise à l'action des acides concentrés ou étendus, elle ne produit pas de glucose, et traitée à froid par l'acide azotique fumant, elle n'a éprouvé aucune altération, et n'a pas produit de composé comparable à la pyroxyline.

Les acides concentrés la désagrégent, la dissolvent et la transforment en un acide incristallisable, comparable à

l'acide métapectique que j'ai décrit dans mon Mémoire sur la maturation des fruits.

L'acide azotique bouillant la décompose, en la changeant finalement en acide oxalique. On voit donc que la substance organique, qui constitue en grande partie le squelette tégumentaire des crustacés et des insectes, et qui, par son inaltérabilité et sa composition, tend à se rapprocher de la cellulose, s'en éloigne par ses propriétés chimiques, puisque, sous l'influence des acides, elle ne produit pas de glucose, et qu'elle ne forme pas de pyroxyline par l'action de l'acide azotique fumant.

Analyse des coquilles des mollusques.

M. Valenciennes a eu la bonté de mettre à ma disposition un grand nombre de coquilles représentant les principales espèces d'eau douce et d'eau de mer.

Il est résulté de mes analyses que toutes les coquilles sont formées presque exclusivement, comme on le savait déjà, de carbonate de chaux; cependant elles contiennent quelquefois un ou deux centièmes de phosphate de chaux.

Certaines espèces de coquilles, traitées par l'acide chlorhydrique, laissent un résidu d'une matière organique fort remarquable, d'un aspect brillant et feutré, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui résiste à l'action des acides étendus : j'ai donné à cette substance le nom de *conchioline*. Elle a présenté la composition suivante :

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.....	0,208	Matière.....	0,270
Eau..	0,111	Azote.....	0,04725
Acide carbonique.	0,382		

	En centièmes.
Hydrogène.....	5,9
Carbone.....	50,0
Azote.....	17,5
Oxygène.....	26,6
	100,0

On voit que cette substance paraît être isomérique avec l'osséine; elle en diffère cependant par plusieurs caractères importants.

Elle ne produit pas de gélatine par l'action de l'eau bouillante; les acides et les alcalis concentrés ne la dissolvent que très-lentement.

Elle présente une grande analogie avec une substance organique fort remarquable, que M. Valenciennes étudie en ce moment; je veux parler de la matière organique qui constitue l'axe corné des gorgones.

La conchioline m'a présenté la composition suivante :

Dosage de l'hydrogène et du carbone.		*Dosage de l'azote.*	
Matière.....	0,386	Matière.....	0,399
Eau.....	0,220	Azote.....	0,06737
Acide carbonique.	0,700		

	En centièmes.
Hydrogène.....	6,3
Carbone.....	49,4
Azote.....	16,8
Oxygène.....	27,5
	100,0

Cette substance, semblable à celle que l'on trouve dans certaines coquilles, ne donne pas de gélatine par son ébullition dans l'eau; elle résiste pendant longtemps à l'action des acides et des alcalis.

Elle ne peut pas être confondue avec une substance albumineuse : car l'acide chlorhydrique ne la dissout pas en produisant, au contact de l'air, la coloration bleue caractéristique.

J'ai pensé qu'il était inutile de reprendre l'analyse complète de l'os de sèche dont la composition a été déterminée avec soin par plusieurs chimistes, et qui est formé, comme on le sait, presque exclusivement, dans sa partie minérale, par du carbonate de chaux; mais j'ai examiné la matière organique de l'os de sèche et la substance transparente du calmar qui a reçu le nom de *plume de calmar;* il est résulté de mes recherches que ces corps sont très-riches en

chitine. J'ai trouvé également la chitine dans la pièce solide des vellèles de nos côtes de Bretagne. Il est remarquable de rencontrer cette substance non azotée chez les crustacés, les insectes, les mollusques et les zoophytes.

Analyses de différents axes calcaires de pennatules.

Après avoir déterminé la composition des os d'animaux vertébrés, je tenais à soumettre à l'analyse quelques productions calcaires provenant de mollusques ou de zoophytes pour rechercher si ces corps ont réellement de l'analogie avec la substance osseuse, si les sels minéraux s'y trouvent dans les mêmes proportions et si la matière organique qu'ils contiennent peut être comparée à l'osséine.

Les axes calcaires des pennatules, que je dois encore à l'obligeance de M. Valenciennes, permettaient de résoudre ces différentes questions.

Détermination de la cendre.

	Cendres.
Pennatula spinosa	40,0 pour 100.
Pennatula grisea	31,2 »
Pennatula phosphorea	45,2 »
Autre espèce de Pennatula phosphorea	48,0 »

Analyse de deux espèces de Pennatules.

I.

Phosphate de chaux	23,70 pour 100.
Carbonate de chaux	44,26 »
Matière organique insoluble dans les acides.	16,40 »
Matière organique soluble dans les acides.	15,64 »

II.

Phosphate de chaux	16,00 pour 100.
Carbonate de chaux	53,57 »
Matière organique insoluble dans les acides.	11,10 »
Matière organique soluble dans les acides.	19,33 »

Les analyses précédentes démontrent que ces axes calcaires présentent une certaine analogie avec la substance osseuse puisqu'ils contiennent comme elle une partie organique et une partie calcaire composée de phosphate et de

carbonate de chaux : mais on voit que d'une part le carbonate de chaux s'y trouve en quantité beaucoup plus forte que dans les os, et d'une autre part que la substance organique n'est pas formée exclusivement d'osséine puisqu'elle contient une matière qui est insoluble dans les acides.

La petite quantité de phosphate de chaux contenue dans ces axes calcaires vient établir également une différence bien tranchée entre les os des vertébrés et les productions calcaires des zoophytes.

Résumé et conséquences générales.

Les recherches que j'ai entreprises sur la composition des os, et dont je viens de faire connaître les principaux résultats, conduisent à des conséquences générales que je résumerai d'une manière succincte en terminant ce travail.

1°. Il résulte de mes analyses que la substance organique contenue dans les os, à laquelle MM. Ch. Robin et Verdeil ont, dans ces derniers temps, donné le nom d'*osséine*, est isomérique avec la gélatine : ainsi la transformation de l'osséine en gélatine peut être comparée jusqu'à un certain point à celle de l'amidon ou de la cellulose en dextrine ; elle s'opère dans les mêmes circonstances ; elle est facilitée par l'action des acides.

2°. L'osséine retirée des os d'animaux encore jeunes se change plus facilement en gélatine que celle qui provient d'animaux déjà vieux ; dans les deux cas, la substance organique présente une composition identique.

3°. Des analyses faites sur les osséines provenant d'os de mammifères, d'oiseaux, de reptiles et de poissons, m'ont démontré que, dans les os les plus divers, la composition de la matière organique n'éprouve pas de modification.

L'osséine n'est pas le seul corps organique contenu dans la substance osseuse ; j'ai trouvé dans les os de certains oiseaux aquatiques et dans les arêtes de quelques poissons, une matière organique qui ne se transforme pas en gélatine

par l'action de l'eau bouillante et qui est isomérique avec l'osséine : cette substance est blanche, transparente, élastique; lorsqu'on l'a préparée au moyen des acides, elle conserve la forme de l'os.

4°. Les expériences nombreuses décrites dans mon Mémoire, tendent à prouver que, dans un os, l'osséine est à l'état de liberté et qu'elle ne se trouve pas en combinaison avec le phosphate de chaux, comme plusieurs chimistes l'admettent encore aujourd'hui.

5°. L'étude de la partie organique des os devait nécessairement me fournir des résultats moins intéressants que celle de la matière organique; cependant, j'ai voulu établir par des expériences directes, et non par l'interprétation toujours douteuse des résultats analytiques, la véritable constitution du phosphate de chaux des os; mes expériences ont confirmé, du reste, la formule qui est admise généralement par les chimistes, et démontrent que ce sel est réellement tribasique.

6°. J'ai prouvé en outre que le phosphate ammoniaco-magnésien, dont l'existence dans les os n'avait pas été admise jusqu'à présent, fait probablement partie de la substance osseuse.

7°. J'ai confirmé par des expériences précises la présence du fluorure de calcium dans les os, qui avait été niée par plusieurs chimistes, en prouvant que l'on peut isoler de la cendre d'os un acide qui attaque le verre. Les assertions contradictoires auxquelles ce fait a donné lieu, se comprennent facilement : car si le fluorure de calcium se rencontre en quantité considérable dans les os fossiles, comme M. Chevreul l'a démontré depuis longtemps, ce sel n'existe qu'en proportion très-faible et variable dans les os ordinaires.

8°. Après avoir traité les différentes questions qui se rapportent à l'analyse immédiate des os, j'examine les points qui peuvent jeter quelques jours sur la constitution et le mode de développement de la substance osseuse. Mes

analyses établissent d'abord que pour un même os, il existe une différence de composition entre la partie dense et la partie spongieuse ; cette dernière contient toujours moins de sels calcaires que la partie dense.

9°. Les travaux de M. Flourens ayant établi que le périoste extérieur d'un os sécrète constamment la substance osseuse, tandis qu'il se produit dans l'intérieur de l'os une véritable résorption qui détermine dans ce corps un mouvement continuel. il m'a paru important de rechercher s'il existe une différence entre la composition chimique des couches d'os de nouvelle formation et celle des couches anciennes. Mes analyses démontrent nettement que ces couches d'os, qui sont d'âges différents, présentent une composition identique.

Ces résultats, qui me paraissent importants pour la théorie de la formation des os, puisqu'ils prouvent que l'âge n'apporte pas de différences bien sensibles dans la composition de la substance osseuse, devaient être confirmés par les expériences suivantes.

10°. On trouve dans mon Mémoire des analyses qui démontrent que l'os d'un fœtus contient autant de sels calcaires que l'os d'un vieillard ; que les premiers points osseux qui apparaissent dans la partie cartilagineuse d'un os de fœtus, présentent la même composition que l'os d'un adulte ; que les parties osseuses qui se développent dans le cal, après une fracture, offrent une composition identique avec celle de l'os fracturé. Tous ces faits conduisent à une conclusion certaine : c'est qu'un os ne se forme pas, comme on l'a cru pendant longtemps, par incrustation lente et successive de la substance cartilagineuse, par les sels calcaires, mais que la substance osseuse résulte de l'agglomération de points osseux, qui, pris isolément et à l'état rudimentaire lorsqu'ils apparaissent dans le cal ou dans la partie cartilagineuse d'un os de fœtus, présentent immédiatement la composition d'un os arrivé à son état complet de dévelop-

pement, et si un os de vieillard se brise plus facilement que celui d'un adulte, ce n'est pas parce que le premier est moins cartilagineux et plus chargé de sels calcaires que le second, mais parce que dans l'os de vieillard la substance dense est remplacée en partie par la substance spongieuse, comme le savent tous les anatomistes, et que l'os d'un adulte est plus hydraté, et par conséquent plus élastique que celui du vieillard.

11°. J'arrive maintenant à la partie de mon travail qui a eu pour but d'établir, par des analyses nombreuses, les rapports de composition qui peuvent exister entre les os et les corps crétacés pris dans toute la série animale.

Il résulte d'abord de mes expériences que les os des animaux vertébrés arrivés à un développement complet contiennent une quantité de phosphate de chaux qui dépasse rarement 64 pour 100 et une proportion de carbonate qui arrive souvent à 10 pour 100. Ces deux sels se trouvent donc unis dans les os suivant un rapport presque constant qui peut être exprimé par 1 équivalent de carbonate et 3 équivalents de phosphate. La proportion de carbonate augmente un peu avec l'âge. La quantité de phosphate de magnésie est en général de 2 pour 100.

En jetant les yeux sur les tableaux insérés dans mon Mémoire et qui représentent la composition des os d'homme ainsi que celle des os d'animaux appartenant aux différentes classes des vertébrés, on est frappé d'un résultat général: c'est que des êtres qui offrent dans leur organisation des différences fondamentales ont des os dont la composition chimique est souvent identique; c'est ainsi que l'os de l'homme se confond, dans sa constitution, avec les os d'éléphant, de rhinocéros, de veau, de chevreau, de lapin, de lion, de cachalot, de morse, d'autruche, de serpent, de tortue, de morue, de barbue, etc. Ce résultat, fourni par l'analyse chimique, se comprend du reste, car la substance osseuse devant présenter chez les animaux les plus divers

un degré de dureté et de résistance considérable, doit avoir dans tous les cas à peu près la même composition.

Ce fait général étant une fois admis, on trouve cependant quelques différences dans la constitution des os appartenant aux différentes espèces d'animaux. C'est ainsi que l'os d'un mammifère herbivore est toujours plus chargé de sels calcaires que l'os d'un carnivore. Les os d'oiseaux sont plus riches en sels calcaires que les os des mammifères carnivores.

Les os de reptiles se confondent par leur composition avec les os des mammifères carnivores.

Les os de poissons présentent, dans la proportion de leurs éléments, des différences qui s'accordent d'une manière remarquable avec les principes zoologiques qui ont servi de base à la classification de ces animaux : ainsi les os de carpe et de brochet qui appartiennent à des poissons *osseux*, ont la même composition que les os de mammifères, tandis que les os de raie qui proviennent de poissons que l'on a désignés pendant longtemps sous le nom de *cartilagineux* contiennent moins de sels calcaires que les précédents. Un cartilage de lamproie ne contient pas sensiblement de partie minérale et diffère entièrement, par sa composition chimique, d'un os de poisson : aussi ne peut-il plus être assimilé à un os. On voit donc que les os de poissons m'ont offert dans leur analyse de grandes variations.

12°. Les écailles de poissons présentent beaucoup d'analogie avec les os et les cartilages de poissons. Certaines écailles peuvent contenir jusqu'à 60 pour 100 de sels calcaires, d'autres, comme les écailles de carpe, n'en présentent que 35. Les sels calcaires sont de même nature que ceux qui existent dans les os; la matière organique se change, comme celle des os, en gélatine, et présente la même composition.

13°. J'ai examiné un certain nombre d'os fossiles; mes

recherches démontrent que dans ces os la matière organique est remplacée d'une manière plus ou moins complète par différentes substances minérales qui peuvent être, suivant les terrains, du carbonate et du sulfate de chaux, du fluorure de calcium, de la silice qui s'y trouve ordinairement à l'état de quartz. J'ai analysé des os fossiles qui ne contenaient plus de traces d'osséine et d'autres qui en retenaient encore 20 pour 100. Du reste, cette substance m'a présenté la composition et toutes les propriétés de l'osséine ordinaire; elle se transforme comme elle en gélatine par l'action de l'eau bouillante.

J'ai reconnu que l'incrustation minérale s'est produite toujours d'une manière plus complète dans les os spongieux que dans les os denses. Si par l'analyse d'un os fossile il est facile d'apprécier la nature du terrain dans lequel il était contenu, il est tout à fait impossible de déterminer, même approximativement, l'âge d'un os fossile en dosant la quantité de substance organique qui s'y trouve, car la proportion d'osséine qui reste, dépend uniquement du degré de porosité de l'os. En analysant comparativement la partie dense et la partie spongieuse d'un même os fossile, j'ai trouvé souvent dans les deux parties des proportions très-variables d'osséine.

14°. Mes recherches sur les bois de ruminants établissent la plus grande analogie entre ces productions calcaires et les os proprement dits. La substance minérale est plus abondante dans les bois anciens que dans les jeunes bois; ils contiennent en général moins de sels calcaires que les os denses.

15°. En soumettant à l'analyse quelques dents d'animaux, je me suis proposé d'établir nettement les différences de composition qui existent entre le cément, l'émail et l'ivoire. L'émail ne contient que 2 ou 3 centièmes de matière organique, 3 ou 4 centièmes de carbonate de chaux, des traces de fluorure de calcaire et une quantité de phos-

phate de chaux qui peut aller jusqu'à 90 pour 100, tandis que le cément et l'ivoire m'ont présenté exactement la même composition que l'os.

16°. Les concrétions crétacées qui ossifient les artères des vieillards ayant été souvent comparées à des os, j'ai voulu soumettre ces productions calcaires à l'analyse; il est résulté de mes recherches que ces produits contiennent les mêmes sels minéraux que les os et unis dans les mêmes proportions, mais qu'on y trouve une substance qui n'est pas de l'osséine et qui paraît être de nature albumineuse. Sous ce rapport, les concrétions crétacées des artères diffèrent essentiellement des os.

17°. Voulant établir une comparaison entre la substance osseuse des vertébrés et certaines productions calcaires des zoophytes, qui par leurs propriétés physiques peuvent être comparées aux os, j'ai examiné quelques axes de pennatules. Mes analyses démontrent que ces productions crétacées présentent quelque analogie avec les os, car elles contiennent comme eux une partie organique et une partie minérale formée de phosphate et de carbonate de chaux; mais elles en diffèrent d'abord par la nature de la substance organique qui est en partie insoluble dans les acides et ensuite par les proportions de sels calcaires; le carbonate de chaux s'y trouve en effet en quantité beaucoup plus forte que dans les os et le phosphate de chaux ne dépasse pas 24 pour 100, tandis qu'il s'élève souvent à 60 pour 100 dans la substance osseuse.

18°. En analysant un grand nombre de coquilles, j'ai reconnu, comme on le savait déjà, que ces productions calcaires ne pouvaient être dans aucun cas comparées aux os, car elles sont toutes formées presque exclusivement de carbonate de chaux, et ne contiennent que des traces de phosphate.

L'étude de la partie organique des coquilles présente de l'intérêt : la matière qui les colore est azotée; elle se détruit

immédiatement par l'action des acides les plus faibles ou sous l'influence d'une température peu élevée. Nous nous proposons, M. Valenciennes et moi, de faire, dans un travail spécial, une étude complète de cette substance qui nous paraît identique avec celle qui colore le corail en rouge.

J'ai examiné en outre une matière organique qui est très-abondante dans certaines coquilles, qui fait partie de leur constitution, et que l'on isole facilement au moyen des acides qui dissolvent le carbonate de chaux : ce corps est isomérique avec l'osséine ; il présente un aspect feutré très-remarquable quand il est desséché ; il ne se transforme pas en gélatine par l'action de l'eau bouillante, comme il diffère par ses propriétés des matières organiques connues jusqu'à présent. Je propose de lui donner le nom de *conchioline*.

19°. Quoique le squelette tégumentaire des crustacés n'offre pas, au point de vue physiologique, une substance osseuse, et qu'il soit formé par une espèce d'épiderme endurci par des dépôts calcaires, j'ai voulu cependant soumettre à l'analyse quelques-unes de ces productions crétacées, et examiner de nouveau la matière organique non azotée si remarquable qui existe dans les crustacés comme dans les insectes, et à laquelle M. Braconnot a donné le nom de *chitine*.

La partie inorganique qui est déposée d'une manière très-irrégulière sur l'épiderme tégumentaire des crustacés est formée de phosphate de chaux et de carbonate de chaux ; la proportion de phosphate ne dépasse jamais 6 à 7 centièmes.

Mes analyses de chitine confirment celles qui ont été faites précédemment, et démontrent que cette substance est isomérique avec la cellulose ; il ne faut pas cependant la confondre avec ce dernier corps, car j'ai reconnu qu'elle ne forme pas de pyroxyline par l'action de l'acide azotique fumant, et qu'elle ne produit pas de glucose sous l'influence des acides étendus.

J'ai constaté la présence de la chitine dans l'os de sèche, dans le corps que l'on nomme *plume de calmar* et dans les pièces solides des vellèles : il est curieux de retrouver la même substance non azotée chez les crustacés, les insectes, les mollusques et les zoophytes; la chitine ne se trouve jamais dans les os de vertébrés.

20°. J'ai pensé enfin que l'étude des différents corps azotés qui constituent la corne, l'écaille, les fanons de baleine, etc., et que l'on a souvent assimilés à l'osséine, rentrait dans mon travail sur la substance osseuse; j'ai donc soumis ces différentes substances à un examen approfondi. Il est résulté de ces recherches qu'il existe dans l'organisation animale un certain nombre de corps azotés isomériques avec l'osséine, mais qui en diffèrent par des propriétés très-nettes. Ainsi, les fanons de baleine, l'écaille de tortue, la conchioline, la substance sécrétée par les zoophytes qui constitue les axes cornés des gorgones, ne se transforment pas en gélatine par l'action de l'eau bouillante acidulée. C'est donc à tort que jusqu'à présent ces différents produits ont été confondus avec l'osséine. Je propose de les faire sortir de la classe des corps gélatineux.

Tels sont les résultats généraux que j'ai constatés dans mes recherches sur les os; on voit qu'ils ont eu principalement pour but d'établir, au moyen d'un examen analytique général, les rapports de composition qui existent entre les os des différents animaux, de jeter quelque jour sur la constitution et le développement de la substance osseuse, et d'étudier les différentes sécrétions calcaires produites par l'organisation animale.

Qu'il me soit permis maintenant de remercier ici mes collègues du Muséum qui, pour faciliter mes recherches, ont mis avec tant d'empressement à ma disposition leurs riches collections, et d'exprimer ma vive reconnaissance à mon préparateur, M. Terreil, qui pendant ce long travail m'a prêté le concours le plus intelligent et le plus actif.

RECHERCHES SUR LA DESTRUCTION DE L'EUMOLPE DE LA VIGNE, DIT VULGAIREMENT ÉCRIVAIN;

Par M. P. THENARD.

Lorsque en 1845 je vins passer l'été à Buxy, près Chalon-sur-Saône, dans un vignoble de 16 hectares que j'avais acquis l'année précédente; depuis bien longtemps déjà j'avais été frappé des plaintes des propriétaires et des vignerons de la Côte-d'Or et de Saône-et-Loire, à l'occasion des ravages causés dans les vignes par un petit insecte qu'ils nommaient *Écrivain*.

C'était l'époque où le Mâconnais commençait à recueillir les fruits des remarquables travaux d'Audouin et de Raclet sur la Pyrale.

Frappé comme mes voisins dans mes intérêts, excité par eux, encouragé par les brillants succès obtenus par Audouin et Raclet, j'essayai d'aborder la question de la destruction de l'Écrivain; et aujourd'hui, après dix ans d'expériences, et j'ose dire de succès, je demande à l'Académie la permission de lui soumettre les résultats de mes recherches.

L'Écrivain, ou Eumolpe de la vigne, est un Coléoptère qui, par les formes, la couleur et les habitudes, est analogue au Hanneton : de même que le Hanneton, il a ses périodes de retour; mais il est à peine aussi gros que la Coccinelle, dite vulgairement *Bête à bon Dieu*.

Son nom d'Écrivain lui vient de ce qu'en entamant les feuilles et les autres parties vertes de la vigne, dont il se nourrit, il y laisse des traces semblables à celles qu'on obtiendrait avec une plume sans encre, dont les deux becs seraient bien ouverts.

C'était à cette atteinte qu'on attribuait tout le mal : aussi pour le prévenir avait-on imaginé de faire la chasse à l'É-

crivain. On se servait pour cela d'un plat de fer-blanc très-large et échancré, qu'on plaçait au pied du cep, qui, à l'aide de l'échancrure, occupait le milieu du plat; et comme en le secouant légèrement l'insecte s'en détache, tombe et fait le mort, on le recueillait dans le plat.

Cependant ce moyen, en apparence si simple, avait échoué. Par le moindre examen des mœurs de l'insecte et de celles des chasseurs, il était facile de le prévoir : l'Écrivain étant ailé, et par conséquent essentiellement mobile, il eût fallu le chasser activement le même jour dans toute une vaste contrée : de là une entente impossible entre tous les propriétaires et vignerons. Ensuite cette chasse n'est pas si aisée qu'on le pourrait croire, car au moindre bruit, à la moindre agitation, l'Écrivain se laisse tomber à terre, et là sa petitesse, sa couleur qui se confond avec celle du terrain, surtout son immobilité absolue qui dure tant qu'il soupçonne le moindre danger (et il est fort défiant), le rendent insaisissable. Aussi quelque prudents, quelque mesurés que soient les mouvements du chasseur, il est toujours averti, et c'est à peine si l'on peut attraper quelques retardataires.

Était-ce bien d'ailleurs à ces blessures légères faites aux parties vertes de la plante qu'on devait attribuer des dommages tels, que l'on était souvent obligé d'arracher au bout de dix ans une vigne *prise d'Écrivain*, et qui, sans lui, promettait trente années de vigueur et d'abondance? N'y avait-il pas d'autres organes profondément lésés? C'est ce qui devait être étudié.

L'écorce, le bois, la moelle étaient nets : restait à examiner les racines. Pour cela, j'arrachai moi-même plusieurs ceps, les uns malades, les autres bien portants, et, pour faire l'opération avec plus de succès, je les déracinai à l'aide d'un jet d'eau vigoureux, qui, en enlevant le terrain, ménageait les racines, tout en les mettant à nu. Ce fut alors que je reconnus des lésions importantes sur le plus grand

nombre des radicelles des ceps malades, et rien d'anormal sur les autres. Ces lésions, en tout semblables à celles des parties vertes, me démontrèrent que là était le mal sérieux: c'était par les racines et non par les feuilles que la plante périssait.

Or, en comparant l'Écrivain au Hanneton à l'état d'insecte parfait, en remarquant qu'ils ont de grandes analogies tant dans leurs formes que dans leurs mœurs, il était facile de supposer que, de même que le Hanneton, il doit dériver d'une larve, qui effectue, comme celle du Hanneton, ses transformations en terre et vit aux dépens des racines, et que c'était à cette larve qu'étaient dues les altérations des racines.

Consultés sur ce point, les vignerons conservaient un silence presque absolu; ils avaient bien vu quelques petits vers, mais n'avaient fait aucun rapprochement. Quant aux altérations des radicelles, c'était la première fois qu'ils les observaient; jamais ils n'avaient pris autant de précautions que moi pour arracher une vigne; le fait avait donc dû leur échapper.

J'avoue que si à cette époque j'avais connu le livre d'Audouin sur les insectes nuisibles à la vigne, si MM. de Vargnette-Lamothe et Brulé eussent eu publié leurs excellents Mémoires sur l'Eumolpe de la vigne, j'aurais pu éviter une bonne partie de ces recherches; mais aurais-je tenu compte de toutes les circonstances aussi bien que je l'ai fait, et serais-je arrivé aussi vite à mon but, c'est-à-dire à la destruction de l'Écrivain? C'est douteux!

Je partis donc de cette idée que l'Écrivain dérivait d'une larve, gisant en terre, et y vivant aux dépens des racines de la vigne. Or cette larve n'avait ni la mobilité, ni la vigueur de l'Écrivain; elle devait donc difficilement échapper à l'action d'un agent vénéneux. Je songeai à l'empoisonner. Mais si le but était d'empoisonner l'insecte, l'écueil était de ne pas faire périr la plante.

Aussi, le sulfure de calcium, qui sous l'influence de l'air et de l'humidité se transforme si aisément en sulfate de chaux, c'est-à-dire de poison violent en amendement utile, fut-il la première substance qui fixa mon attention.

En conséquence, au mois de décembre 1845, au moment où la végétation est presque stagnante, je choisis une pièce de vigne de 1 hectare, ravagée par l'Ecrivain; je la partageai en planches égales et parallèles de 8 à 10 mètres de largeur, et je fis semer sur les planches impaires 200 à 250 kilogrammes de sulfure de calcium en poudre, préparé par la calcination d'un mélange de plâtre et de charbon. Les planches paires furent réservées comme témoins. Toutefois, comme je faisais enfouir à la pioche le sulfure de calcium au fur et à mesure qu'il était répandu, je fis également piocher les témoins, pour rendre toutes les expériences comparables.

Cependant, dès le mois de janvier 1846, alors qu'il n'était pas encore possible de constater le moindre résultat, réfléchissant aux grandes difficultés que l'on éprouverait à obtenir des vignerons une façon spéciale pour l'enfouissage du sulfure de calcium, pendant une saison rigoureuse dont les rares beaux jours sont activement employés à la replantation des vignes, au provinage ou à la taille; ne pouvant me dissimuler les dangers que le sulfure faisait courir à la vigne, car elle devait infailliblement périr si le moindre mouvement venait à se produire dans la séve avant la transformation du sulfure de calcium en sulfate de chaux; considérant d'ailleurs que ce sulfure serait une matière coûteuse et d'une préparation difficile, tant qu'il ne serait pas fabriqué en grand dans des usines spéciales, ce qui devait se faire attendre longtemps, le procédé fût-il excellent, je me déterminai à chercher un autre agent.

Il fallait qu'il fût abondant, d'un transport et d'un emploi facile, très-énergique contre le ver, innocent pour la plante. Chacun connaît l'action destructive qu'exercent

les huiles essentielles sur les insectes, et l'essence de moutarde est certainement une des plus délétères. Je pensai donc que si les Crucifères, comme le colza et la navette, pouvaient en fournir des quantités assez notables, leurs tourteaux seraient d'un heureux effet pour la solution du problème.

Ces graines se cultivent d'ailleurs assez en grand en Bourgogne, et c'est sur place qu'on en extrait l'huile. Nos cultivateurs, dans leur ignorance et leur pauvreté, en laissent enlever les tourteaux, qui vont au loin fertiliser les terres du midi de la France. Ainsi, la matière ne manquait pas. Il restait à voir si elle pouvait donner, avec l'humidité du sol, des quantités d'essence de moutarde suffisantes pour empoisonner l'Écrivain.

Je me procurai donc des tourteaux; mais, traités par l'eau, ils ne donnaient pas trace d'essence de moutarde. Je me rendis immédiatement chez l'huilier et tout s'expliqua : le malheureux chauffait la graine à plus de 150 degrés, et chacun sait qu'au-dessus de 80 degrés la meilleure farine de moutarde noire perd la propriété de donner de l'essence. Je préparai donc moi-même quelques tourteaux, et ceux-ci ne laissèrent rien à désirer. La quantité d'essence qu'ils produisirent avec de l'eau tiède était telle, qu'au bout de deux heures mon laboratoire était intenable : il fallut ouvrir les fenêtres et emporter le baquet qui contenait les tourteaux. J'aurais bien voulu avoir de petits insectes, comme des mouches, des larves, des puces, etc., pour les exposer à leur émanation, mais la saison n'était pas favorable; je restai cependant convaincu qu'ils n'auraient pu y résister.

En conséquence, je fis préparer 2300 à 2400 kilogrammes de ces tourteaux, en ayant bien soin d'empêcher de chauffer la graine au-dessus de 80 degrés, et d'employer le moins d'eau possible pour l'extraction de l'huile : ce qui, avec de bonnes presses, se fait sans perte.

Ces 2400 kilogrammes furent employés comme le sulfure

de calcium et semés comme lui sur des planches alternées pour conserver des termes de comparaison : seulement, au lieu du 10 octobre 1845, l'opération se fit vers le milieu de février 1846, lorsque les vignerons commencent à piocher leur vigne pour le *premier coup* et par conséquent sans façon spéciale (elle eut lieu sur 2 hectares), le témoin étant compris pour la moitié dans cette surface.

Chacun se rappelle la terrible sécheresse de 1846; à ce terrible fléau vint se joindre celui de l'Écrivain, qui nous fit de grands ravages. L'année était donc favorable pour les expériences : aussi, dès le mois de juillet je m'empressai de retourner à Buxy pour en voir les résultats.

Celles qui avaient été traitées par le tourteau ne laissaient rien à désirer; la vigne était vigoureuse, la teinte de la feuille d'un vert foncé, les grappes nombreuses, la graine grosse.

Les témoins, au contraire, formaient le contraste le plus opposé; si l'expérimentateur avait lieu d'être satisfait, le propriétaire était désolé. Le sulfure de calcium avait produit des résultats bien moins bons. Cependant la vigne ressemblait à d'autres vignes que l'Écrivain avait abandonnées depuis plusieurs années; il avait donc agi d'une manière évidente contre l'insecte : mais n'étant pas un engrais comme le tourteau, la vigne n'avait pas autant profité.

Mais, chose digne de remarque, les planches servant de témoins au sulfure de calcium étaient presque en aussi bon état. Le coup de pioche donné au mois de décembre avait donc eu une action destructive sur l'Écrivain, due probablement à l'ameublissement du terrain, et, par conséquent, à la plus grande profondeur à laquelle il avait été gelé pendant l'hiver. Cette explication paraîtra d'autant plus vraie, que, dans le département de l'Yonne, où l'on a l'habitude de relever avant l'hiver et contre les ceps la terre qui les sépare les uns des autres, l'Écrivain est à peine connu.

Enfin, je fus frappé du spectacle que m'offrit une troi-

sième pièce de vigne dont je n'ai pas parlé jusqu'ici, et qui avait été fumée avec du fumier ordinaire : elle était littéralement ravagée. Ce phénomène singulier me fut confirmé plus tard par quelques vignerons, qui me dirent qu'il fallait bien se garder de fumer une vigne *prise d'Écrivain* avec du fumier ordinaire, tant qu'elle n'avait pas été abandonnée par cet insecte.

Pour compléter mon examen, je fis arracher quelques ceps de chacune des pièces en expérience, et l'état des racines me confirma dans les conclusions de mes premières observations : c'est-à-dire que les vignes traitées par le tourteau avaient leurs radicelles dans le meilleur état.

A peine si l'on pouvait découvrir quelques traces d'altérations sur celles traitées par le sulfure de calcium.

Il y en avait un peu plus sur les vignes piochées seulement en décembre.

Elles étaient au contraire très-nombreuses sur toutes les autres.

Le doute n'était donc plus possible : le tourteau l'emportait sur tous les rapports.

On comprend aisément que, depuis 1846, je n'ai pas dû m'arrêter ; que chaque année, au contraire, j'ai dû en faire l'application, et, en 1850, voulant rendre le procédé tout à fait pratique, pour me débarrasser du souci de rechercher de bons tourteaux, je montai deux presses d'huilerie sur une chute d'eau disponible appartenant à mon père. Depuis cette époque, les choses ont changé, les huileries se sont améliorées, et, sans compter l'immense huilerie de Châlon-sur-Saône, la plus faible peut produire, surtout quand les graines sont abondantes, des quantités considérables de tourteaux propres à la destruction de l'Écrivain.

Le tourteau de navette ou colza n'est pas la seule substance avec laquelle j'aie opéré.

Celui de cameline et surtout de moutarde blanche ont

une action bien plus puissante encore : 300 kilogrammes de tourteau de moutarde blanche, répandus tous les trois ans sur un hectare de vigne, suffisent amplement pour l'entretenir net d'Écrivains : les propriétaires des grands crus pourraient donc en tirer bon parti, sans craindre d'altérer, par la fumure, la qualité de leurs vins. On pourrait redouter que le tourteau de moutarde noire, le plus puissant de tous, mais aussi de beaucoup le plus cher, ne laissât dans les vignes des semences d'une destruction difficile.

Le résidu de la préparation du cyanure jaune de potassium et de fer, dans lequel on jette habituellement les huiles de dippel, qui distillent dans l'opération, est aussi un agent puissant et qui m'a donné de bons résultats; mais sa production est trop restreinte pour qu'il puisse suffire à tous les besoins. Il en faut d'ailleurs un poids double de celui du tourteau; le transport en est donc plus pénible. Je ne doute pas un instant que les eaux et résidus provenant des usines à gaz ne puissent être employés avec succès, et en général tous les produits qui, directement ou par décomposition spontanée, peuvent engendrer des huiles essentielles à odeur très-prononcée.

Pour me résumer, dans ma pratique je me suis arrêté aux tourteaux de colza et navette, préparés à une température maximum de 80 degrés et avec le moins d'eau possible, 1 ou 2 pour 100 tout au plus.

Chaque année, le tiers du domaine en reçoit 1200 kilogrammes par hectare : le tourteau, préalablement réduit en poudre sous des meules d'huilerie, est employé du 15 février au 15 mars, au moment où l'on commence à donner le *premier coup* à la vigne. Pour cela, chaque vigneron en emporte tous les matins, dans sa hotte, une provision proportionnelle à la quantité de terrain qu'il doit piocher dans sa journée : c'est environ $\frac{1}{24}$ d'hectare et, par conséquent, 50 kilogrammes de tourteau. Arrivé à la vigne, il en sème une petite quantité à la volée et pioche aussitôt la surface

de terrain qui l'a reçue, et il continue ainsi tant que son travail n'est pas interrompu.

Il est essentiel de remarquer que le tourteau est semé par petites parties et pioché aussitôt ; on conçoit que sans cette précaution, restant longtemps en contact avec l'humidité du sol, il pourrait perdre dans l'atmosphère la plus grande partie de l'essence de moutarde qu'il est susceptible de donner, et qu'alors il n'agirait plus contre l'Écrivain, mais seulement comme engrais.

Quant aux résultats financiers, la dépense varie suivant le prix du tourteau. Dans ces dix dernières années, il s'est tenu entre 8 et 13 francs les 1000 kilogrammes. Cependant la moyenne doit être fixée à 11^{f}, 50 : la dépense a donc été de 138 francs par hectare, fumé tous les trois ans, ou de 46 francs tous les ans. L'augmentation de récolte a été de 15 à 20 pour 100 : or 1 hectare rend, année moyenne, 12 pièces de vin ; traité par le tourteau, il a rendu 14 à 15 pièces : soit $14\frac{1}{2}$ pièces. Le vin vaut, année moyenne, 40 francs : c'est donc une augmentation de 100 francs : le bénéfice net a donc été de 54 francs par hectare. Nécessairement mille causes font varier ces chiffres, mais c'est le résultat que j'ai obtenu.

A ce bénéfice dans le revenu, il faut ajouter l'avantage de la durée de la vigne : il paraîtra considérable, si l'on réfléchit que l'arrachage d'une vigne entraîne le propriétaire à une non-jouissance du terrain, qui dure dix ans, tant pour laisser reposer la terre, dont le produit en général en sainfoin revient au vigneron, que pour le développement de la vigne nouvelle. A cette perte il faut encore ajouter l'impôt.

Or ce n'est pas trop s'avancer que de dire que beaucoup de vignes qui, sans l'Écrivain, dureraient trente ans, sont réduites à vingt : avec le tourteau, il y a tout lieu de croire qu'elles pourraient aller jusqu'à quarante.

Du reste, ce problème de la prolongation de durée de la

vigne, ainsi que celui de la destruction de l'oïdium, fait aussi, depuis quelques années, le sujet de mes recherches. Quoique je n'aie pas à offrir des résultats confirmés par une aussi longue expérience que celle qui fait l'objet de ce Mémoire, je demanderai cependant à l'Académie, à cause de l'actualité, d'avoir l'honneur de les lui soumettre prochainement.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'Isomorphisme des combinaisons homologues; par M. Titus von Alth (1).

On peut obtenir un alun de méthylamine en mélangeant des solutions de sulfate de méthylamine et de sulfate d'alumine. Par l'évaporation spontanée de ce mélange, le sel double cristallise. Purifié par plusieurs cristallisations, il se présente sous la forme de gros octaèdres réguliers. L'angle que forme une face octaédrique avec l'autre a été trouvé de 109° 26′ à 109° 30′. Ce sel double renferme :

$$\left.\begin{matrix} SO^3, C^2H^5Az, HO \\ 3\,SO^3, Al^2O^3 \end{matrix}\right\} + 24\,HO.$$

L'alun d'éthylamine a été préparé en ajoutant de l'éthylamine à du sulfate acide d'alumine. Il forme de petits octaèdres réguliers, modifiés par les faces du cube. On l'a aussi obtenu en ajoutant du chlorhydrate d'éthylamine à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. série, tome XV.

du sulfate acide d'alumine, et en faisant bouillir pour chasser l'acide chlorhydrique. La liqueur, évaporée à siccité, a été reprise par l'alcool bouillant pour extraire l'excès de sulfate d'éthylamine. Le résidu, dissous dans l'eau, a donné, après l'évaporation, des cristaux analogues au salpêtre, qui ont été redissous. Cette nouvelle solution a fourni des octaèdres très-nets et très-volumineux. L'inclinaison des faces O : O, a été trouvée de 109° 28′. Ce sel double renferme :

$$\left.\begin{matrix} SO^3, C^4 H^7 Az, HO \\ 3\,SO^3, Al^2 O^3 \end{matrix}\right\} + 24\,HO.$$

On a obtenu de la même manière l'alun d'amylamine, qui cristallise comme les précédents en octaèdres réguliers. L'inclinaison des faces O : O a été trouvée de 109° 28′.

Ces diverses déterminations prouvent que les aluns des ammoniaques composées sont isomorphes entre eux et avec l'alun ordinaire.

L'examen des formes cristallines du propionate, du butyrate et du valérate de cuivre a conduit à des conclusions différentes. Ces sels sont formés par des acides homologues, et possèdent la même constitution; ils renferment tous 1 équivalent d'eau de cristallisation; néanmoins ils ne sont pas isomorphes. Le propionate et le valérate de cuivre cristallisent en prismes appartenant au cinquième système; mais la différence des angles est tellement grande, qu'on peut à peine les considérer comme isomorphes. Quant aux prismes que forme le butyrate, ils appartiennent au sixième système (1).

---

(1) M. Nicklès nous communique la Note suivante relative aux faits annoncés par M. Titus von Alth.

Les premiers exemples d'isomorphisme entre les corps homologues ont été donnés par Laurent. Les recherches de M. Wurtz sur les ammoniaques ainsi que sur les éthers cyanuriques me fournirent les matériaux nécessaires à une étude approfondie de cette question. Je compris les acides homologues

dans mes recherches et j'arrivai ainsi à des résultats tendant à établir l'isomorphisme de ces combinaisons comme un fait général.

Voici quelques-unes des conclusions qui terminent le Mémoire que j'ai publié à ce sujet en 1849 (*).

« Les recherches précédentes ont porté sur les principaux cas qui peuvent » se présenter. On a examiné :

» 1°. Des acides homologues en présence d'une base inorganique tou- » jours la même;

» 2°. Des éthers homologues de même genre, mais d'espèce différente;

» 3°. Des alcaloïdes homologues en présence d'un même acide;

» 4°. Des alcaloïdes homologues en présence de deux acides différents, etc.

» Ces recherches conduisent aux conclusions que voici :

» 1°. Les sels des acides homologues de la série R^nO^4 sont isomorphes quand ils renferment la même quantité d'eau (acétate, métacétate et butyrate de cuivre); ils sont hémimorphes lorsqu'ils contiennent des quantités variables de ces corps.

» 2°. Les éthers homologues du même genre sont isomorphes ou paramorphes, ce qui revient au même (cyanurate éthylique et méthylique).

» 3°. Les sels du même genre et à alcaloïdes homologues sont isomorphes (oxalate d'éthylamine et de méthylamine), etc.

Ignorant probablement les résultats auxquels j'étais arrivé, M. Titus von Alth a repris la question de l'isomorphisme des combinaisons homologues. Après avoir préparé les aluns de quelques ammoniaques composées, il reconnut qu'ils étaient isomorphes, mais il arrive à des conclusions différentes au sujet des sels de cuivre monohydratés de la série R^nO^4; il n'admet pas cet isomorphisme dont Laurent avait observé le premier exemple avec l'acétate et le butyrate de cuivre. Il rejette donc l'isomorphisme des acides après avoir admis celui des bases, ce qui revient à dire : le fer et le manganèse, qui sont isomorphes à l'état de RO, ne le sont plus à l'état de R^2O^3 ou RO^2.

En relisant mon Mémoire de 1849 et en comparant mes résultats avec ceux que MM. von Alth et Schabus ont obtenus, j'ai trouvé le mot de cette contradiction, et je me hâte d'ajouter qu'elle n'est qu'apparente. L'acide métacétique qui m'avait servi, était un produit accidentel de la fermentation de l'acide tartrique (**); l'acide employé par le chimiste allemand a été préparé d'après le procédé de MM. Dumas, Malaguti et Leblanc; tout prouve que ces acides ne sont pas identiques; il peut en être des acides de la série R^nO^4 comme des aldéhydes et des alcaloïdes correspondants dont on connaît les nombreuses isoméries. L'acide métacétique obtenu par fermentation peut donc être à l'acide métacétique provenant de la décomposition de l'éther cyanhydrique ce que la propylamine est à la triméthylamine ou à

(*) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et *Comptes rendus des travaux de Chimie*, 1849. — Voir aussi la *Méthode de Chimie* par A. Laurent.

(**) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, août 1846.

Nouveau Bouillon pour les malades; par M. J. Liebig (1).

On prend 250 grammes de viande d'un animal récemment tué (bœuf ou poulet), on la hache menue et on mélange le hachis avec 560 grammes d'eau distillée à laquelle on a ajouté 4 gouttes d'acide chlorhydrique et $0^{gr},6$ à $1^{gr},2$ de sel marin. On laisse digérer le tout pendant une heure, et au bout de ce temps on passe sans expression à travers un tamis de crin. Le liquide qui s'écoule d'abord est trouble; on le verse de nouveau sur le tamis jusqu'à ce qu'il devienne limpide. Quand il ne s'écoule plus rien, on lave le résidu avec 250 grammes d'eau distillée, que l'on verse par petites portions sur le tamis. On obtient de cette manière environ 500 grammes d'un liquide rouge, possédant la saveur agréable du bouillon, et qui constitue un véritable extrait de viande fait à froid. Les malades prennent cette boisson froide et par tasses. Il faut éviter de la chauffer, car elle se troublerait et laisserait déposer un coagulum épais d'albumine et de matière colorante. En été, ce nouveau bouillon

---

l'éthylméthylamine, toutes les trois formées des mêmes éléments réunis dans les mêmes proportions, quoique différemment groupés.

Le métacétate de cuivre monohydraté, examiné par l'auteur, cristallise dans le même système que le valérianate, mais les incidences, telles qu'elles ont été prises par M. Schabus, ne permettent pas d'admettre l'isomorphisme des deux sels, et cependant cet isomorphisme existe; en voici la preuve. Le métacétate de cuivre que j'ai décrit en 1849 a pour forme primitive un prisme rhomboïdal de 60 et 120 degrés, modifié par les facettes d'un octaèdre qui coupe les faces du prisme sous un angle de 116°20′ et l'axe principal sous un angle de 63° 40′. Or, telles sont aussi, à peu de chose près, les angles et les facettes que M. Schabus avait observés avec le valérianate; d'où il faut conclure qu'il existe deux métacétates de cuivre, dont l'un, au moins, est isomorphe avec le valérianate.

Il en sera de même des autres sels de cuivre dont il est question dans ce mémoire; l'hétéromorphisme signalé par MM. von Alth et Schabus s'expliquera quand ces chimistes auront fait connaître les incidences sur lesquelles ils fondent leur opinion et qui concernent spécialement l'acétate de cuivre et le butyrate.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 244.

entre très-vite en fermentation. Pour la retarder autant que possible, on traite la viande avec de l'eau glacée, et l'on conserve le bouillon lui-même dans un endroit frais, ou mieux, on entoure de glace le vase qui le renferme.

Le premier essai de ce bouillon a été fait à l'occasion de la maladie d'une jeune personne de dix-huit ans, qui a été prise, dans ma maison, d'une fièvre typhoïde. On sait que, dans le cours de cette grave affection, le médecin éprouve souvent les plus grandes difficultés pour soutenir les forces du malade; l'état du tube intestinal rend les digestions très-laborieuses et le choix des aliments très-difficile. Le bouillon ordinaire, préparé par l'ébullition, ne renferme, en réalité, aucun des éléments de la viande qui sont indispensables pour la formation des matériaux plastiques du sang, et le jaune d'œuf qu'on y ajoute quelquefois ne saurait, à cet égard, être comparé à l'albumine de la viande elle-même. Le bouillon fait à froid renferme, indépendamment de l'albumine, une certaine quantité de matière colorante rouge, et, par conséquent, du fer propre à la formation des globules, et enfin une trace d'acide chlorhydrique qui est si utile pour la digestion. Il est employé depuis quelque temps à l'hôpital civil de Munich, et a déjà passé dans la pratique de plusieurs médecins distingués de cette ville.

J'aurais hésité à livrer à la publicité un fait aussi simple, si un nouveau cas, très-important pour ma famille, ne m'avait convaincu des qualités essentiellement nutritives de ce bouillon. Une jeune femme qui, à la suite d'une ovarite, a dû s'abstenir complétement d'aliments solides, a été nourrie de cette manière pendant deux mois et jusqu'au complet rétablissement de sa santé. Pendant ce temps, ses forces et son poids ont augmenté visiblement.

En général, les malades prennent ce bouillon sans aucune répugnance; ils ne s'en dégoûtent que lorsqu'ils peuvent supporter d'autres aliments. On diminuerait peut-être

cette répugnance pour quelques-uns, en colorant le bouillon en brun avec une trace de sucre fortement caramélisé.

Sur un moyen d'améliorer le pain bis (pain de seigle, pain de munition), et de lui enlever son acidité; par M. J. Liebig.

La farine, quand on la conserve, subit souvent une altération particulière qui enlève à la pâte la propriété de lever convenablement, et qui donne au pain des qualités nuisibles à la consommation. Cette altération est due, comme on sait, à l'action de l'humidité et de l'air sur le gluten, qui, en devenant mou et diffluant, rend la pâte moins plastique et ne la lie plus que très-incomplétement.

Il y a vingt-quatre ans environ, les boulangers belges ont introduit dans leur fabrication un moyen dont l'emploi rendait à la farine avariée les qualités que le gluten avait perdues. Ce moyen consiste, d'après M. Kuhlmann, à ajouter à la farine une petite quantité de sulfate de cuivre ou d'alun.

J'ai fait divers essais dans le but de remplacer des substances aussi nuisibles à la santé. J'y ai réussi, en employant de l'eau de chaux pure pour faire la pâte.

Pour 100 kilogrammes de farine on prend 26 à 27 kilogrammes ou litres d'eau de chaux : cette quantité de liquide ne suffisant pas, à beaucoup près, pour faire la pâte, on y ajoute la proportion nécessaire d'eau pure.

Le pain préparé de cette manière perd complétement son acidité. En raison de cette circonstance, et pour lui donner un goût agréable, on augmente un peu la dose de sel.

Quant à la quantité de chaux qu'on introduit ainsi dans le pain, elle est insignifiante; car on sait que 1 kilogramme de chaux suffit pour préparer plus de 600 kilogrammes d'eau de chaux, et si l'on calcule d'après cette donnée la quantité de chaux contenue dans le pain, on trouve qu'elle

ne dépasse pas celle que la farine des légumineuses renferme normalement (1).

L'expérience semble avoir démontré que la farine des céréales n'est pas un aliment complet, et d'après tout ce que nous savons de ses qualités nutritives, cela tient à ce qu'elle ne renferme pas une quantité de chaux suffisante pour la nutrition des os. Elle renferme de l'acide phosphorique en proportion suffisante, mais beaucoup moins de chaux que la farine des légumineuses. Cette circonstance donne peut-être l'explication de certains phénomènes morbides qui se développent chez les enfants dans les campagnes et dans les prisons où l'alimentation consiste presque exclusivement en pain.

Divers essais semblent indiquer, en outre, que l'addition d'une petite quantité de chaux à la pâte augmente le rendement de la farine en pain.

Sur les Periodures des ammoniums composés; par M. Weltzien (2).

La substance que l'on obtient dans la préparation de l'oxyde de tétréthylammonium (3) renferme 3 équivalents d'iode pour 1 équivalent de tétréthylammonium; elle peut, par conséquent, être envisagée comme le tri-iodure de ce radical composé.

On peut préparer ce tri-iodure en grande quantité et rapidement, en chauffant avec de l'iode la liqueur obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle. Il se

---

(1) Un kilogramme d'eau de chaux saturée à 15°,6 renferme 1^{gr},28 de chaux (Dalton) : 26 litres d'eau de chaux introduisent donc dans 100 kilogrammes de farine 33^{gr},28 de chaux. Or, avec 100 kilogrammes de farine, on obtient généralement 133 kilogrammes de pain, soit soixante-six pains de quatre livres. Chaque pain de quatre livres renfermera, par conséquent, 0^{gr},5 de chaux.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome XV, p. 33.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 487

forme, dans ce cas, de petits cristaux; pour en obtenir de plus volumineux, il faut exposer cette liqueur à l'action de l'air. Le tri-iodure de tétréthylammonium se dissout difficilement dans l'alcool froid, et facilement dans l'alcool bouillant. Il est également soluble dans les iodures alcalins. La potasse caustique le décompose partiellement: sa solution alcoolique précipite le nitrate d'argent à l'ébullition. Il renferme $C^{16}H^{20}AzI^3 = (C^4H^5)^4AzI^3$. Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'iode à une solution chaude d'iodure de tétraméthylammonium, on obtient une cristallisation abondante formée par des aiguilles à éclat métallique. Ces cristaux sont le penta-iodure de tétraméthylammonium $(C^2H^3)^4Az, I^5$.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le passage de la Chaleur rayonnante à travers les cristaux; par M. Knoblauch (1).

DEUXIÈME PARTIE (2).

M. Knoblauch a cherché dans le nouveau travail qu'il vient de publier dans les *Annales de Poggendorff*, à étendre à un certain nombre de cristaux, choisis surtout parmi les cristaux à deux axes optiques, les propriétés qu'il avait déjà observées dans le quartz enfumé, la tourmaline

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIII, page 161. Octobre 1854.

(2) La première partie du travail de M. Knoblauch a été analysée dans ces *Annales*, 3e série, tome XXXVI, page 124.

et le béryl. Ces substances transmettent des proportions de chaleur incidente qui varient avec la direction des rayons de chaleur et la position de leur plan de polarisation par rapport à l'axe optique. Des phénomènes du même genre, mais un peu moins simples, se sont montrés dans les cristaux à deux axes. Nous nous bornerons à les résumer sommairement; les procédés expérimentaux de M. Knoblauch n'ont été d'ailleurs que les procédés ordinaires usités dans l'étude de la chaleur rayonnante, et le détail des expériences n'offrirait aucune particularité intéressante (1).

Toutes les substances dans lesquelles M. Knoblauch a rendu manifeste une influence de la forme cristalline sur la diathermanéité, ont été, comme dans ses premières recherches, des substances colorées et le plus souvent dichromatiques.

Sulfate de baryte jaune. — Plaque perpendiculaire à la *ligne moyenne* (bissectrice de l'angle aigu des axes optiques) (2); la chaleur polarisée dans le plan des axes optiques est transmise en moindre proportion que la chaleur polarisée dans le plan perpendiculaire; le rapport des deux transmissions est celui de 100 à 112. Les propriétés et par suite la composition du faisceau transmis sont d'ailleurs, dans les deux cas, à peu près les mêmes (3).

Topaze jaune-rougeâtre. — Plaque perpendiculaire à la

(1) M. Knoblauch a toujours fait usage de la chaleur solaire, réfléchie par un héliostat, et polarisée par un prisme de Nichol lorsque cela était nécessaire. La réflexion de la chaleur sur le miroir de l'héliostat produisant une faible polarisation elliptique, la quantité de chaleur transmise par le prisme de Nichol ne devait pas être absolument indépendante de la position de sa section principale. M. Knoblauch a tenu compte de cette cause d'erreur, et les nombres rapportés dans son Mémoire en sont corrigés.

(2) Les épaisseurs des plaques dont M. Knoblauch a fait usage ne sont pas données dans son Mémoire; les résultats numériques des expériences ne sont par conséquent pas comparables et ne sont cités ici que pour donner une idée de la grandeur des différences de transmission observées.

(3) M. Knoblauch a étudié les propriétés des faisceaux transmis en les faisant passer à travers divers écrans diathermanes.

ensuite perpendiculairement à cette bissectrice et dan plan des axes optiques, enfin perpendiculairement au des axes optiques. Les transmissions ont été entre comme les nombres 100, 34 et 58. Les propriétés des t faisceaux transmis ont été fort différentes les unes des tres. Enfin, lorsque la chaleur incidente a été polarisée position du plan de polarisation a exercé un influence t marquée suivant les deux premières des trois directi qui viennent d'être indiquées ; suivant la troisième di tion, l'influence de la position du plan de polarisation pas été sensible.

Aux substances cristallisées à un axe optique qu'il a étudiées dans son premier Mémoire, M. Knoblauch e ajouté deux autres, l'améthyste et l'idocrase, qui ont p senté des inégalités de transmission semblables à celles quartz et de la tourmaline.

Enfin, il a même étudié trois cristaux appartenant système cubique, un *spath fluor violet*, un *spath fl bleu*, et un *sel gemme bleu*. Il a obtenu des transmissi inégales dans les diverses directions, mais ces iné lités ont paru devoir s'attribuer à des irrégularités de str ture, particulièrement à une structure lamellaire.

...ons des étoiles filantes à minuit

...ts M. Coulvier-Gravier.

DESCRIPTION

D'un nouveau polariscope, et recherches sur les doubles réfractions peu énergiques;

PAR M. A. BRAVAIS (1).

Tous les physiciens savent que deux rayons de lumière très-voisins et suivant des lignes parallèles, ou sensiblement parallèles, éprouvent parfois dans leur route des affections diverses qui modifient leurs vitesses de propagation ; il peut en résulter que deux rayons en état de concordance, quant aux maxima et au minima de leurs vibrations au moment de leur départ, ne se retrouvent plus dans le même état relatif au moment de l'arrivée.

Le même effet peut aussi avoir lieu pour deux rayons transmis simultanément suivant une même direction, lorsque le milieu parcouru affecte différemment le mode de propagation, suivant que les vibrations transversales de l'éther ont lieu dans tel azimut ou dans tel autre. Alors la moindre différence de vitesse produit, après une certaine longueur de route commune, une différence de phase entre les deux rayons.

Lorsque l'on opère sur des rayons de lumière polarisés rectilignement, on reconnaît que la transmission est modifiée par certains milieux, suivant que le plan de polarisation est dirigé dans tel ou tel sens; les maxima et minima de vitesse correspondent à deux directions principales rectangulaires entre elles, et pour les directions intermédiaires les choses se passent comme si la vibration rectiligne de chaque molécule d'éther était décomposée, conformément aux règles de la mécanique, en deux autres vibrations dirigées suivant les deux azimuts principaux.

La faculté de décomposer une vibration rectiligne en

(1) Ce Mémoire a été présenté à l'Académie des Sciences le 27 janvier 1851 ; un extrait en a été donné dans le *Compte rendu* de la séance.

deux vibrations rectangulaires à vitesse de propagation maximum et minimum, appartient aux milieux cristallisés biréfringents, ainsi qu'aux milieux solides non cristallisés dans lesquels la tension moléculaire est inégale autour du centre de gravité de chaque molécule suivant les différentes directions rayonnant de ce centre.

Dans tous les cas actuellement connus, la variation de vitesse suivant l'azimut de polarisation est ainsi réglée, que la vitesse repasse par les mêmes valeurs à chaque demi-tour que l'on fait effectuer au plan de polarisation. Les choses se passent-elles toujours ainsi? et ne peut-il pas arriver que la période de rotation du plan de polarisation qui ramène les vitesses à la même valeur, soit un sous-multiple de 180 degrés, que cette période soit par exemple de 90 degrés ou de 60 degrés?

Je considère un cristal cubique : au lieu de le faire traverser par de la lumière marchant dans une direction parallèle aux arêtes, on peut supposer qu'elle se meuve parallèlement à l'une des grandes diagonales du cube, laquelle est un *axe de symétrie ternaire* pour le cristal : alors il est évident que la vitesse de propagation pourra varier avec l'azimut de la vibration éthérée, à la condition de reprendre la même valeur, toutes les fois que le plan de vibration sera parallèle à quatre des arêtes du cube, c'est-à-dire à chaque sixième de tour; mais, dans les positions intermédiaires, la propagation pourrait avoir une vitesse différente.

Des observateurs éminents ont soumis à une étude approfondie les cristaux du système régulier sans y découvrir aucune trace de double réfraction; si donc le pouvoir biréfringent leur appartient, il ne pourra y exister qu'à un degré excessivement faible; mais cette circonstance ne doit pas suffire pour faire rejeter d'avance toute recherche à cet égard, puisque nous voyons que, dans le quartz, les vibrations dextrogyres et lévogyres de l'éther sont transmises le

long de l'axe avec des vitesses qui ne diffèrent entre elles que d'un vingt-millième de leur valeur absolue, et que les solutions sucrées ont des pouvoirs biréfringents encore notablement plus faibles.

J'ai pensé qu'en recourant à des appareils suffisamment exacts, on pourrait peut-être manifester l'existence de différences de vitesses très-petites, et que, dans le cas où les expériences me conduiraient à des résultats négatifs, il y aurait cependant quelque intérêt à savoir que ces différences, si elles existent, sont inférieures à une limite bien déterminée. En conséquence, je me suis proposé de résoudre la question suivante : *Mettre en évidence une différence de marche appréciable, entre des rayons coïncidents en direction, à vibrations rectangulaires entre elles, la différence des vitesses n'étant pas inférieure à la dix millionième partie de la valeur de ces vitesses.*

Il est bien évident qu'une différence d'un dix-millionième est trop faible pour être rendue sensible au moyen de combinaisons de prismes semblables à celles que Fresnel a si heureusement d'ailleurs imaginées pour démontrer les faits généraux de la double réfraction.

J'ai pris une lame de mica d'une épaisseur égale à un neuvième de millimètre, et qui donne entre les rayons jaunes ordinaire et extraordinaire qui la traversent normalement une différence de marche d'une longueur d'ondulation : vue à travers un polariseur et un analyseur à sections croisées, sa teinte est du genre de celles que M. Biot a nommées *teintes sensibles;* c'est elle qui termine le premier ordre des anneaux de Newton, correspondant à peu près au nombre 11 des épaisseurs de son échelle des couleurs. J'ai coupé cette lame en deux, suivant une droite faisant un angle de 45 degrés avec la section principale de la lame, celle qui contient les axes optiques, et, retournant l'une des moitiés de manière que la face supérieure devînt l'inférieure, je les ai rapprochées de nouveau, suivant la

ligne de la section artificielle, de manière à figurer une lame unique composée de deux moitiés à sections principales rectangulaires entre elles. Deux lames de verre à faces parallèles maintiennent le système dans une position invariable.

Placée sur le porte-objet de l'appareil de Norenberg, dont le polariseur et l'analyseur sont croisés de manière à éteindre la lumière, une telle lame donne une teinte de même espèce pour les deux demi-lames, mais dont l'intensité varie dès que la lame tourne dans son plan. Le maximum est atteint lorsque les sections principales des deux demi-lames sont à 45 degrés du plan de polarisation de la lumière qui les traverse. La seule précaution à prendre consiste à placer la double lame normalement à la route de la lumière; car, si l'on inclinait la lame en la faisant tourner autour d'une horizontale parallèle ou perpendiculaire à la section principale de l'une des deux moitiés, la teinte de l'une d'elles s'élèverait dans l'ordre des anneaux, tandis que la teinte de la deuxième lame descendrait d'une quantité équivalente.

Au lieu de placer la double lame sur le porte-objet, on peut aussi la poser, toujours dans l'azimut de 45 degrés, sur le miroir plan de l'appareil de Norenberg : chaque moitié est alors traversée deux fois par le rayon polarisé, et ainsi la lame joue le rôle d'une lame d'épaisseur double; sa teinte est alors celle de la teinte sensible qui termine le deuxième ordre des couleurs des anneaux; la sensibilité de ses indications est à peu près la même dans les deux cas.

On peut enfin placer une telle lame à l'extrémité d'un tube de 2 décimètres de longueur, terminé à l'autre extrémité par un prisme de quartz biréfringent, dont la section principale fasse un angle de 45 degrés avec celles de la lame; cet appareil, traversé par de la lumière polarisée, donnera deux images colorées complémentaires, l'une vio-

lette et l'autre jaunâtre, et les teintes varieront en passant du violet au jaunâtre par l'intermédiaire du blanc d'intensité $\frac{1}{2}$, lorsque cet appareil tournera autour de son axe : ce sera donc un véritable polariscope.

Lorsqu'il s'agit de reconnaître la présence de la polarisation rectiligne, cet appareil remplit le rôle d'un polariscope ordinaire, et sa sensibilité n'est pas supérieure à celle des polariscopes actuellement connus. Mais, si la polarisation devient elliptique, si la courbe décrite par les molécules d'éther se change en une ellipse même très-allongée, l'appareil décèle aussitôt cet état, par le changement de teinte des deux moitiés de la lame sensible. Supposons, pour fixer les idées, que le rayon de lumière analysé arrive à l'œil dans une direction horizontale, et que les vibrations de l'éther se fassent dans une ellipse à grand axe vertical; tournons le polariscope autour de son axe, jusqu'à ce que la ligne de séparation des deux demi-lames soit elle-même verticale; alors la vibration elliptique pourra se décomposer en deux vibrations rectilignes à $+45$ degrés et à -45 degrés, différant entre elles d'une petite différence de phase. Dans une des demi-lames, cette différence s'ajoutera à celle que produit la marche à travers l'épaisseur du mica; dans l'autre, elle s'en retranchera : l'une des teintes descendra dans la série des anneaux et virera au rouge, l'autre montera et tournera au bleuâtre.

La moindre altération de ce genre produit un effet très-marqué sur la teinte sensible, et la juxtaposition des deux teintes altérées, l'une en plus, l'autre en moins, rend cet effet plus manifeste encore, comme cela arrive également dans la plaque de quartz à deux rotations imaginée par M. Soleil.

Si maintenant nous tournons le polariscope de 45 degrés autour de son axe, soit dans le sens de la rotation des molécules d'éther autour du centre de leur ellipse de vibration, soit dans le sens contraire à cette rotation, la teinte

qui était altérée en moins continuera à baisser, et se fixera, lorsque la rotation atteindra 45 degrés, à une teinte orangée, correspondant à une différence de marche de $\frac{3}{4}$ d'onde dans les anneaux à centre noir, et qui sera lavée d'une quantité de lumière blanche d'autant plus grande que l'ellipse s'approchera davantage de la ligne droite : dans la lame voisine, au contraire, la teinte montera à l'ordre $\frac{5}{4}$, c'est-à-dire au bleu plus ou moins lavé de blanc.

Lorsqu'on dépasse la position de 45 degrés, et que l'on continue à tourner l'appareil dans le même sens, la teinte du premier ordre se porte de plus en plus vers le blanc du premier ordre; lorsque la rotation a atteint 90 degrés, la teinte ne diffère du blanc que d'une fraction précisément égale à la différence entre la teinte sensible et cette même teinte altérée par l'ellipticité des vibrations. Après avoir dépassé ce point, la teinte revient graduellement vers la teinte sensible, et se fixe à sa valeur initiale, au moment où l'appareil a fait un demi-tour complet sur lui-même. Dans la deuxième lame, où la teinte est en excès, on voit, pendant cette même période, la teinte se porter vers le jaune du deuxième ordre, puis rétrograder lorsque l'angle de rotation a dépassé 90 degrés.

Dans le cas particulier où la polarisation serait circulaire, l'une des lames prend la teinte orangée de premier ordre, et l'autre la teinte bleue du deuxième ordre, et ces teintes restent permanentes pendant la rotation de l'appareil autour de son axe.

Quant à la deuxième image donnée par le prisme biréfringent, et dont nous ne nous sommes point occupés, elle est toujours complémentaire dans ses deux moitiés des teintes de la première image.

D'après l'analyse que nous venons de donner, on voit que le polariscope à deux micas convient principalement pour l'étude des rayons lumineux elliptiquement polarisés, surtout dans le cas particulier où l'ellipse de vibration est

très-allongée. Dans ce cas, qui se présente fréquemment dans les recherches optiques, il est en effet d'une sensibilité très-grande.

Si la lumière soumise à notre analyse était une lumière homogène, on n'aurait plus pour se repérer des différences de teintes, mais seulement des variations d'intensité. Il faudrait alors recourir à des lames sensibles dont l'épaisseur correspondrait à une différence égale à une des fractions $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{5}{4}$, etc., d'onde, l'onde étant estimée d'après la longueur d'ondulation de la couleur considérée : notre lame sensible pourra donc encore servir si l'on opère sur des rayons rouges ou sur des rayons violets, mais non pour des rayons jaunes ou verts; dans ce dernier cas, ce serait la lame de $\frac{1}{4}$ d'onde qui pourrait être employée comme teinte sensible.

Après avoir adapté notre polariscope à la partie supérieure de l'appareil de Norenberg, plaçons sur le porte-objet une lame de mica de l'épaisseur convenable pour donner aux rayons jaunes une différence de marche d'un quart d'onde, c'est-à-dire d'une épaisseur égale à $\frac{1}{36}$ de millimètre; cette lame changera la polarisation rectiligne en une polarisation elliptique, accidentellement rectiligne pour les azimuts 0, 90, 180 degrés, accidentellement circulaire pour les azimuts 45 et 135 degrés. Lorsque la lame d'un quart d'onde est fixée à l'azimut 0, on aperçoit la teinte sensible, et les deux moitiés de la lame présentent à l'œil la même teinte : si alors on tourne la lame de manière à l'amener à l'azimut + 1 degré, et ensuite à l'azimut — 1 degré, on donne à la polarisation de la lumière émergente de la lame de $\frac{1}{4}$ d'onde une ellipticité caractérisée par un rapport du petit au grand axe égal à la tangente d'un degré; cette ellipticité trouble aussitôt l'égalité des teintes. Lorsque l'on fait cette expérience, il convient de faire tourner le polariscope d'un angle égal à la rotation de la lame de $\frac{1}{4}$ d'onde, pour que les sections principales de la double

lame continuent à faire des angles de 45 degrés avec celles de la lame inférieure; toutefois, si l'angle de rotation est petit, cette précaution n'est point nécessaire.

Or, lorsqu'on rapporte les vibrations dans une ellipse dont les axes sont 1 et tang α aux bissectrices des axes de cette ellipse, les vibrations sur ces bissectrices doivent être considérées comme ayant une différence de marche représentée en longueur d'onde par la fraction $\frac{\alpha}{\pi}$. Ainsi notre appareil accuse facilement une différence de phase égale à $\frac{1^{\circ}}{180^{\circ}}$, c'est-à-dire à $\frac{1}{180}$ d'ondulation. Il y a plus : si les circonstances sont favorables, c'est-à-dire si la lumière sur laquelle on opère est abondante, et si l'œil est placé dans des conditions d'obscurité convenables, la différence de teinte peut se manifester pour une différence de $0^{\circ},7$, et alors l'appareil dénote, sans ambiguïté, une différence de phase de $\frac{1}{250}$ d'ondulation.

On obtient à peu près le même degré de sensibilité lorsqu'on prend pour lame sensible une lame d'épaisseur double, donnant la teinte sensible du deuxième ordre, qui correspond au nombre 21 des épaisseurs de la Table de Newton, et même, lorsque la lumière est peu abondante, une telle épaisseur est préférable.

A la place de la lame de mica de $\frac{1}{4}$ d'onde, je place sur le porte-objet de l'appareil un cube de verre de 16 millimètres de côté, de telle sorte que les diagonales de ses bases soient dans les azimuts 0 degré et 90 degrés de l'appareil; alors si l'on presse le cube entre les doigts sur deux de ses faces verticales, on voit les deux teintes de la lame sensible se séparer l'une de l'autre; une pression modérée suffit pour obtenir ce résultat. Les deux teintes qui se substituent alors à la teinte sensible sont parfaitement uniformes dans toute l'étendue de chacune des deux moitiés, et même le long des deux arêtes latérales normales à celles sur lesquelles agit la force comprimante.

L'appareil que je viens de décrire permet d'apprécier qualitativement la transformation de la polarisation rectiligne en polarisation elliptique ou circulaire toutes les fois qu'elle se présente, mais il ne nous donne encore aucune mesure précise. Or il sera facile d'en faire un véritable polarimètre.

Il est d'abord nécessaire de remarquer qu'il existe deux espèces de polarimètres : les uns qui permettent de mesurer la quantité de lumière naturelle mêlée à la lumière polarisée : c'est ainsi que M. Arago a appliqué fort ingénieusement les piles de glaces à cette détermination. Les autres polarimètres ont pour but de déterminer l'ellipticité de la polarisation, ou, ce qui revient au même, la différence de phase des deux vibrations dirigées suivant les bissectrices des axes de l'ellipse. M. Jamin s'est servi dans ce dernier but du compensateur de M. Babinet, et l'a fort heureusement transformé en un appareil propre à déterminer ces différences. En Angleterre, on s'est servi souvent d'une plaque de spath normale à l'axe, et dont les anneaux, vus dans de la lumière elliptique, éprouvent des dislocations d'une nature particulière.

Mais du moment que nous apprécions la polarisation par l'identité ou la différence de deux teintes plates, il est clair que ces procédés ne sont plus applicables.

En voici deux qui permettent de mesurer cette différence. Le premier se base sur l'emploi déjà indiqué de la plaque de mica d'un quart d'onde : le disque diaphragmé qui la supporte est placé horizontalement sur le porte-objet de l'appareil de Norenberg ; il peut tourner autour de l'axe vertical de cet appareil, et une graduation en degrés indique les rotations de la plaque. Le milieu qui modifie la phase des rayons vibrant dans les azimuts + 45 degrés et — 45 degrés peut être indifféremment placé entre la glace polarisante et le porte-objet, ou au-dessus du porte-objet, entre ce dernier et le polariscope : ce sera, par exemple, un cube

de verre comprimé latéralement, et dont les deux faces verticales seront elles-mêmes dirigées dans les azimuts + 45 degrés et — 45 degrés.

La lame de $\frac{1}{4}$ d'onde ayant sa section principale à o degré, l'œil aperçoit les deux teintes altérées, l'une en plus, l'autre en moins, par rapport à la teinte sensible, et l'effet observé est dû uniquement à l'action biréfringente du cube de verre. Si maintenant, laissant toutes les autres parties de l'appareil immobiles, on fait tourner la lame de $\frac{1}{4}$ d'onde dans son plan, d'un certain nombre de degrés, soit dextrorsùm, soit sinistrorsùm, on ne manquera pas de trouver une position, où les différences de marche dues à l'action de la lame compensatrice et à celle du cube de verre seront égales et inverses, et alors les deux teintes altérées reviendront à leur valeur primitive et à l'identité. Le sens de la rotation nécessaire pour amener la compensation dépend du sens dextrogyre ou lévogyre des vibrations elliptiques qu'il s'agit d'analyser, et peut servir à le déterminer.

On peut aussi substituer le parallélipipède de Fresnel à la lame de mica de $\frac{1}{4}$ d'onde : comme elle, il transforme la polarisation rectiligne en une polarisation elliptique, où le rapport des axes est égal à la tangente de l'angle que fait la section principale du rhombe avec le plan primitif de polarisation. L'appareil de Norenberg se prête facilement à une semblable substitution.

Il faut remarquer cependant que le procédé que nous venons d'indiquer ne peut s'appliquer qu'au cas où les différences de marche qu'il s'agit de compenser ne dépassent pas le quart d'une ondulation; quoique ce cas soit un des plus intéressants qui puisse se présenter dans les recherches, cependant il n'est pas suffisamment général, et j'ai dû me préoccuper d'un autre procédé de compensation qui ne fût pas sujet à cette cause de limitation dans son emploi. Voici celui auquel je me suis arrêté.

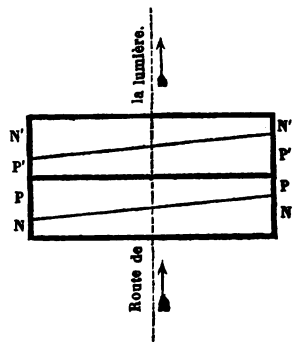
On sait que le compensateur de M. Babinet consiste en deux lames de quartz parallèles à l'axe, et que l'on superpose, en croisant leurs axes à angles droits. Chacune des deux lames forme un biseau d'un petit angle, par exemple d'un degré ou d'un demi-degré, et les deux biseaux s'assemblant en sens inverse, tout le système, lorsque les deux lames ont été réunies invariablement l'une à l'autre, simule une lame unique à faces parallèles. La ligne d'égale épaisseur des deux lames se trouve ordinairement vers le centre du système, et c'est là que vient se former une frange centrale noire, lorsque le compensateur est posé sur le porte-objet de l'appareil de Norenberg, ses sections principales étant croisées à 45 degrés avec les sections principales du polariseur et de l'analyseur.

Prenons un tel compensateur de forme rectangulaire, et coupons-le en deux demi-rectangles égaux par un plan perpendiculaire aux arêtes des biseaux; nous aurons ainsi deux compensateurs au lieu d'un seul, et si nous les superposons l'un à l'autre par un simple mouvement de transport parallèle, sans rotation, en faisant coïncider les deux demi-rectangles l'un sur l'autre, le nouveau système agira comme un compensateur unique; on aura encore des franges parallèles aux biseaux; la frange centrale occupera la même position qu'avant; mais, comme les différences de marche auront toutes doublé de valeur, les franges seront deux fois plus nombreuses que celles données par chaque compensateur agissant isolément.

Si maintenant, laissant le compensateur inférieur immobile, on fait tourner le compensateur supérieur de 180 degrés autour d'une droite menée par son centre de gravité parallèlement à l'arête du biseau, et si après cette rotation on le met de nouveau en contact avec le compensateur inférieur, les franges disparaîtront, et il se formera une teinte plate due à la différence des épaisseurs traversées. La théorie du phénomène qui se produit alors n'offre

aucune difficulté, et le phénomène lui-même est tout à fait analogue à celui que produit le compensateur saccharimétrique que M. Soleil a présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 18 août 1845.

Les deux compensateurs superposés offrent alors la forme indiquée par la *figure* ci-jointe, qui représente une coupe faite par un plan normal aux arêtes des biseaux.



Les deux lames légèrement prismatiques, NN, N'N', ont leurs axes cristallographiques perpendiculaires aux biseaux, et par conséquent dirigés dans le plan de la figure. Au contraire, les lames PP et P'P' ont leurs axes cristallographiques parallèles aux biseaux, et par conséquent perpendiculaires au plan de la figure. Le rayon de lumière qui traverse normalement le système des deux compensateurs se décompose en deux rayons polarisés, l'un parallèlement, l'autre normalement à l'arête du biseau; le premier est rayon extraordinaire en NN, puis rayon ordinaire en PP et P'P', et de nouveau rayon extraordinaire en N'N'; le deuxième est rayon ordinaire en NN, rayon extraordinaire en PP, P'P', et de nouveau rayon ordinaire en N'N'; les épaisseurs traversées, à ces deux titres, étant les mêmes pour chacun des deux rayons, il n'en résulte à la sortie aucune différence de marche, de sorte que le système placé sur le porte-objet de l'appareil

de Norenberg, entre un polariseur et un analyseur croisés, ne rétablit point la lumière; il agit alors exactement comme agiraient deux lames de quartz parallèles à l'axe, d'égale épaisseur, et que l'on superposerait en croisant leurs axes.

Mais si l'on fait glisser, soit de droite à gauche, soit de gauche à droite, le compensateur P'N'N'P' sur le compensateur PNNP, la compensation des épaisseurs n'a plus lieu, et il se produit une des teintes des anneaux à centre noir. « La quantité dont il faut déplacer le compensateur » P'N'N'P' pour obtenir une teinte déterminée est préci- » sément égale à la distance en millimètres qui dans le com- » pensateur simple (PNNP ou P'N'N'P') sépare cette » teinte du milieu de la frange noire centrale. » Si, par exemple, l'un des deux compensateurs donne, dans l'appareil de Norenberg, des franges de 3 millimètres de largeur, il faudra faire glisser P'N'N'P' de 3 millimètres pour passer de la teinte noire, qui commence les anneaux de Newton, à la teinte sensible, qui termine les anneaux du premier ordre, et de 3 millimètres encore pour obtenir la teinte sensible du deuxième ordre, et ainsi de suite.

Le compensateur à teintes plates que je viens de décrire peut être utile pour obtenir les teintes des anneaux de Newton sur des surfaces étendues, circonstance précieuse pour diverses recherches d'optique (1). Les lames de mica ou de chaux sulfatée, dont on fait varier l'inclinaison sur le rayon qui les traverse, remplissent, il est vrai, le même but; mais elles le remplissent moins exactement, parce que la teinte transmise par une lame de mica oblique à travers une ouverture diaphragmée offre toujours une petite dégradation de la teinte précédente à la teinte suivante, dans le

(1) Un compensateur, fondé sur des principes analogues, quoique de forme différente, a été construit, il y a déjà plusieurs années, par M. Soleil père, qui d'ailleurs n'en a point rendu publique la description, de sorte que j'écrivais cette particularité lorsque j'ai remis à M. Duboscq les dessins relatifs à sa construction.

sens normal à l'arc de la lemniscate isochromatique que traverse la lumière.

Il est maintenant facile d'employer notre compensateur à teinte plate à la mesure des différences de phase de deux rayons polarisés à angle droit, qui se meuvent suivant l'axe de l'appareil de Norenberg. Plaçons le compensateur sur le porte-objet, les arêtes des biseaux dirigées dans l'azimut 45 degrés; les deux sections principales du compensateur sont alors en coïncidence avec les sections principales de la lame à deux micas qui termine inférieurement le tube du polariscope analyseur. Une vis micrométrique permet au compensateur supérieur P'N'N'P', qui a la forme d'un carré de 8 millimètres de côté, de glisser sur le compensateur PNNP immobile. Lorsque le compensateur supérieur est au zéro de la graduation, les rayons polarisés à + 45degrés et à — 45 degrés le traversent sans aucune différence de marche à la sortie, et la lame à deux micas offre la nuance purpurine de la teinte sensible sur toute son étendue; mais dès qu'on fait mouvoir la vis du compensateur, dans un sens ou dans l'autre, l'égalité de teinte est détruite; l'une d'elles s'élève dans l'échelle des couleurs, et l'autre s'abaisse d'une quantité équivalente.

Si donc, soit en dessus, soit en dessous du compensateur, se trouve un milieu biréfringent, tel qu'un cube de verre comprimé, qui détermine une différence de marche entre les deux rayons, on pourra compenser cette différence en faisant mouvoir, soit dans un sens, soit dans l'autre, la vis micrométrique de l'appareil, et revenir ainsi à la teinte sensible. J'ai supposé que les franges de chaque compensateur avaient 3 millimètres de largeur; dans cette supposition, pour compenser une différence de marche d'une ondulation entière dans les rayons du milieu du spectre, il faudra déplacer la vis de 3 millimètres; or la vis graduée en 100 parties sur le limbe de son tambour donnera facilement la 200e partie de 1 millimètre, et par conséquent une différence de phase

égale à $\frac{1}{500}$ d'ondulation : il serait facile d'augmenter ce degré de précision; mais la peine serait superflue, puisque la sensibilité de la lame à deux micas ne permet guère d'apprécier au delà du 250e d'ondulation, comme je l'ai déjà indiqué.

Si l'on n'a pas à sa disposition de plaques de quartz d'une longueur un peu considérable, on peut diminuer le compensateur inférieur de manière à réduire sa longueur à 10 ou à 12 millimètres, longueur dont la frange noire centrale devra occuper le milieu; le compensateur supérieur aura sa frange noire centrale à 8 ou 10 millimètres de l'une de ses extrémités, et sa distance à l'autre extrémité sera de 20 ou 30 millimètres. Si, par exemple, cette dernière distance était de 24 millimètres, en en retranchant 6 millimètres, à cause de la demi-longueur du compensateur supérieur, on aurait 18 millimètres de jeu, à partir de la teinte noire qui commence la série des couleurs, et, par conséquent, à raison de 2 millimètres pour chaque ordre de couleurs; l'appareil construit dans de telles conditions pourrait s'étendre jusqu'à la fin du neuvième ordre, ce qui paraît devoir suffire dans la grande majorité des cas.

Lorsqu'on opère avec un compensateur dont le centre a été ainsi déplacé, dans le but d'économiser la matière du cristal, il pourra arriver que la compensation d'une différence de route exige la marche de l'appareil dans le sens où sa longueur a été réduite; alors il suffira, pour rendre la compensation possible, de le faire tourner de 90 degrés autour de l'axe de l'appareil de Norenberg.

Parmi les expériences que j'ai faites avec le polariscope analyseur des vibrations elliptiques, je mentionnerai celles qui se rapportent au pouvoir biréfringent supposé possible des substances appartenant au système régulier.

D'une masse assez considérable de sel gemme que M. Babinet a eu l'obligeance de mettre à ma disposition, j'ai

extrait un cube de 30 millimètres de côté. Étudié avec mon appareil, il a offert des plages un peu différentes de teinte ; mais la couleur de la teinte sensible était cependant peu altérée. Les contours des plages n'avaient rien de bien net. Il est probable que ces résultats étaient dus à de légers défauts de cristallisation produisant des tensions inégales de la matière en différents sens.

J'ai taillé deux faces parallèlement aux faces de l'octaèdre: la lame examinée dans de la lumière normale à ces faces avait une épaisseur de 36 millimètres : ici, encore altération de teintes par places. En tournant le cristal sur lui-même, les teintes altérées reviennent à la teinte sensible, et passent à la nuance opposée ; la période angulaire qui rend aux teintes leur valeur première est d'un $\frac{1}{2}$ tour, et non de $\frac{1}{6}$ de tour; en outre, certaines portions du cristal conservent la teinte sensible pendant la rotation. L'épaisseur de 36 millimètres représentait ici un nombre d'ondulations des rayons jaunes égal à $\frac{36.1,88}{0,00055}$, soit 101000 vibrations. Si les rayons polarisés normalement aux faces du cube avaient eu une vitesse assez différente de ceux polarisés à angle droit avec les précédents, pour qu'il en résultât $\frac{1}{100}$ d'ondulation de différence à la sortie, je l'aurais certainement reconnu avec mon appareil. La différence des vitesses de propagation, si elle est réelle, ne peut donc surpasser la dix millionième partie de la valeur absolue de ces vitesses.

J'ai répété la même expérience sur un beau cristal d'alun, que M. Ruhmkorff a bien voulu me confier; ce cristal formait un cube de 19 millimètres de côté, et sa transparence était presque complète. Deux faces étant taillées parallèlement aux faces octaédriques, à une distance de 26 millimètres l'une de l'autre, j'ai placé ce cristal sur le porte-objet de l'appareil; la teinte sensible a pris un aspect un peu louche ; mais l'égalité des teintes a subsisté

pour toutes les positions de la lame autour de la verticale. La différence des vitesses ne s'élève donc pas à un sept-millionième.

J'ai soumis au même examen une plaque de spath-fluor de 9 millimètres d'épaisseur. Dans l'appareil, chaque moitié de la plaque a apparu comme une sorte de mosaïque formée de petites plages dont la teinte s'écartait notablement de la teinte sensible, entre les extrêmes du rouge vif et du bleu tendre; ces teintes viraient par la rotation, redevenant les mêmes à chaque demi-tour. De plus, lorsque la plage colorée était subitement transportée de la moitié droite du champ de la vision à la moitié gauche, où sa lumière devenait modifiée par la deuxième moitié de la lame à deux micas, la couleur sautait brusquement par delà la teinte sensible, comme on devait s'y attendre d'avance. En somme, le cristal a paru composé de diverses parties soumises à des compressions variables quant à l'intensité et à la direction de ces compressions, et distribuées d'une manière très-peu régulière.

Des plaques de béryl normal à l'axe, vues dans notre appareil, présentent des apparences tout à fait semblables à celles que m'a offert le spath-fluor. C'est là la cause pour laquelle le centre de la croix noire du béryl est toujours lavé de blanc, comme l'a remarqué depuis longtemps M. Babinet.

Lorsqu'on analyse un cristal du genre de ceux dont nous venons de parler, et qui offre ces phénomènes de tensions intérieures irrégulières, on peut le placer au contact de la lame de mica, et par conséquent à la distance de la vision distincte, et l'étudier alors partie par partie; c'est ce procédé qui a donné les résultats précédents. Mais on peut aussi placer ce cristal très-près de l'œil, immédiatement après le prisme analyseur, et alors on n'observe que l'effet général de la texture mixte de la masse cristalline; les détails de la struc-

ture intérieure disparaissent, et la teinte sensible se montre faiblement altérée, soit en plus, soit en moins, dans l'une et dans l'autre des deux lames. Alors l'œil reconnaît seulement l'effet moyen des pressions intérieures de l'ensemble du cristal par l'écartement des deux teintes de la lame sensible. Leur retour périodique aux mêmes valeurs, pour chaque demi-tour que la lame fait dans son propre plan, indique clairement la cause qui leur donne naissance.

En suivant l'ordre d'idées développé dans cette Note, j'ai voulu savoir si les rayons qui traversent un cristal de quartz en se mouvant dans le plan normal à l'axe cristallographique de cette substance, avaient identiquement la même vitesse, quelle que fût leur direction par rapport aux côtés de l'hexagone, par exemple dans le cas du parallélisme et dans le cas de la perpendicularité aux faces latérales. A priori, la chose n'est pas évidente, et la cristallographie permet d'élever des doutes à ce sujet. J'ai donc fait tailler deux lames de même épaisseur, parallèles à l'axe cristallographique, mais dans des positions relatives différentes par rapport aux faces latérales. L'expérience de l'égalité de marche est délicate, et n'est point encore complétement terminée; mais, dès à présent, elle m'a permis de reconnaître que la différence des vitesses est inférieure à un dix-millionième de leur valeur absolue, et cette limite s'abaissera considérablement lorsque mon appareil aura acquis tout le degré d'exactitude que je crois pouvoir en attendre.

J'ai appliqué l'appareil que je viens de décrire à la détermination du pouvoir biréfringent d'une lame épaisse de verre comprimée sur ses faces supérieure et inférieure. On sait qu'une telle lame, soumise par exemple sur ses deux bases à la pression additionnelle d'une atmosphère, se comporte comme un cristal à un axe et répulsif, l'axe de compression jouant alors le même rôle que joue l'axe cristal-

lographique dans les cristaux à un axe. Le pouvoir biréfringent d'un tel corps pourra donc se mesurer par la différence de marche entre le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire traversant ensemble, parallèlement à l'équateur du système, une épaisseur de 1 millimètre de la substance. Par exemple, dans le spath calcaire, on sait que le pouvoir biréfringent détermine, pour la lumière moyenne du spectre, une différence de marche de 311 ondulations entre les deux rayons ordinaire et extraordinaire, pour 1 millimètre de route commune. Le pouvoir biréfringent de cette substance peut ainsi être représenté par le nombre 311.

D'après cette manière d'exprimer numériquement les pouvoirs biréfringents, j'ai trouvé que celui du verre comprimé pouvait être représenté par

$$0,0005\,n,$$

n étant le nombre d'atmosphères de la compression.

La lumière d'une lampe traversait horizontalement une pile de glaces inclinée, et orientée dans l'azimut de 45 degrés par rapport au plan vertical des rayons : elle pénétrait ensuite à angle droit dans un cube de verre de 16 millimètres de côté, comprimé sur sa face supérieure par un poids variable de 0 à 29 kilogrammes. Plus loin était fixée la lame sensible dont les sections principales étaient, l'une horizontale, l'autre verticale; puis, à 3 décimètres de distance, un prisme de Nichol placé dans l'azimut 45 degrés, et éteignant la lumière polarisée par la pile, lorsque l'on supprime la lame sensible; enfin, entre celle-ci et le prisme, un mica d'un quart d'onde servait de compensateur.

Le poids, lourde masse de plomb pesant 29 kilogrammes, était supporté par une corde verticale à tension variable; celle-ci était à chaque instant mesurée par un dynamomètre à ressort interposé entre le poids et l'extrémité inférieure de la corde. En détendant à volonté celle-ci, j'obtenais

toutes les pressions intermédiaires, et, dans chaque observation, il suffisait de jeter les yeux sur l'aiguille du dynamomètre, pour obtenir, par une simple soustraction, la pression exercée sur le cube de verre. J'ai pu ainsi la faire varier de 0 à 11 atmosphères, et j'ai trouvé que, dans ces limites, les teintes du cube vu à travers chacune des moitiés de la lame sensible étaient à fort peu près homogènes, pourvu cependant que j'eusse pris les précautions nécessaires pour une égale répartition de la pression : alors les teintes pouvaient se ramener à l'égalité par la rotation de la lame compensatrice d'un quart d'onde.

J'ajouterai cependant que le pouvoir biréfringent ne m'a pas paru croître aussi rapidement que la pression; entre 0 et 2 atmosphères, sa valeur moyenne serait exprimée par $0{,}00060\,n$; par $0{,}00055\,n$ entre 0 et 5 atmosphères, et seulement par $0{,}00050\,n$ entre 0 et 10 atmosphères. De nouvelles observations me paraissent nécessaires pour achever de prouver la réalité d'un décroissement aussi rapide de l'effet optique des pressions.

On sait que Fresnel a démontré que la vitesse absolue de la lumière dans le verre diminuait par l'effet de la compression, et que l'altération de vitesse était pour le rayon ordinaire double de l'altération qu'éprouve le rayon extraordinaire normal à l'axe. On en conclut facilement que, par une compression de 1 atmosphère, la vitesse du rayon ordinaire est ralentie d'un trois-millionième de sa valeur antérieure à la compression, tandis que celle du rayon extraordinaire est ralentie seulement d'un six-millionième.

Un parallélipipède de sel gemme soumis à la pression de 7 atmosphères m'a donné pour le pouvoir biréfringent de compression de cette substance le nombre

$$0{,}00059\,n,$$

qui paraît un peu supérieur à celui du verre.

Ces mêmes procédés sont applicables à toutes les sub-

stances transparentes, et les mesures seront, je l'espère, singulièrement facilitées par l'emploi d'un compresseur à indications dynamométriques que je m'occupe en ce moment à faire construire.

RECHERCHES SUR LA VÉGÉTATION,

Entreprises dans le but d'examiner si les plantes fixent dans leur organisme l'azote qui est à l'état gazeux dans l'atmosphère ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Ce Mémoire est divisé en trois parties. Dans la première, je fais voir que dans une atmosphère limitée et qu'on ne renouvelle pas, la végétation s'accomplit d'une manière normale, si le sol renferme tous les éléments nécessaires à la vie des plantes. Dans la seconde partie, je recherche si un végétal vivant dans une atmosphère continuellement renouvelée condense et fixe le gaz azote. Dans la troisième partie, je détermine quelles ont été les quantités d'azote absorbées par des plantes qui ont vécu à l'air libre, mais à l'abri de la pluie, et suffisamment éloignées des émanations du sol.

PREMIÈRE PARTIE.

Dans un précédent Mémoire, j'ai constaté que trois plants de cresson venus dans une atmosphère confinée ont porté des fleurs et des graines; j'ai fait remarquer que les organes développés dans cette condition n'avaient pas atteint, à beaucoup près, les dimensions ordinaires. Ainsi les tiges, bien que très-droites, étaient aussi déliées qu'un fil très-fin et ne dépassaient pas une hauteur de 14 centi-

mètres; la surface des feuilles était tellement réduite, qu'on en traçait le périmètre dans une circonférence de 2 à 3 millimètres de diamètre, et les graines obtenues différaient considérablement, par leur moindre volume, de celles qu'on avait ensemencées. Comme le sol avait été suffisamment pourvu des substances minérales exigées par la végétation, que l'atmosphère confinée renfermait en volume plusieurs centièmes de gaz acide carbonique qu'on renouvelait au besoin, j'attribuai cette exiguïté des organes et des fruits à l'absence de la matière azotée assimilable, de l'engrais qu'on avait exclu à dessein. Si cette explication était juste, on devait faire disparaître les différences observées entre les produits de la culture confinée et ceux de la culture normale, en donnant à la plante enfermée un sol où se trouveraient réunis tous les éléments de la fertilité.

§ I. — Le 17 mai 1854, j'ai rempli un pot à fleurs avec 3 kilogrammes de bonne terre prise dans le jardin; j'ai mis un poids égal de la même terre dans un vase cylindrique en verre d'une capacité de 68 litres. La terre était très-humide, mais bien égouttée. De part et d'autre, j'ai semé trois graines de cresson alénois. Le vase en verre a été bouché au moyen d'un liége et d'un manchon en caoutchouc, par un ballon contenant 2 litres de gaz acide carbonique; le fond de l'appareil pénétrait de 1 décimètre dans le sol du jardin. Un mois après, le 16 juin, les plants venus dans l'air confiné avaient une hauteur double de celle des plants à l'air libre; les feuilles étaient aussi beaucoup plus larges.

Dès le commencement de cette expérience, j'eus l'occasion de faire une remarque assez curieuse : quand le temps se maintenait au beau, la terre enfermée dans le vase en verre devenait, le jour, aussi sèche à la superficie que le sol du jardin; généralement, elle redevenait humide pendant la nuit : cependant il arrivait quelquefois que le matin l'imbibition n'était pas encore complète, car on apercevait

çà et là des places circulaires que l'eau n'avait pas envahies. Pendant la pluie, cette dessiccation superficielle ne se manifestait pas, dessiccation qu'on explique d'ailleurs par les températures si différentes qui régnaient dans l'appareil le jour ou la nuit, et, par suite, par les diverses quantités de vapeur aqueuse que l'atmosphère confinée devenait capable de retenir.

Le 28 juin, les tiges du cresson enfermé étaient beaucoup plus grandes et beaucoup plus fortes que celles du cresson à l'air libre. Le 15 juillet, le cresson confiné était couvert de belles fleurs; sa tige la plus haute atteignait 64 centimètres; les tiges du cresson poussant à l'air libre ne dépassaient pas 34 centimètres.

Le 15 août, les deux cressons portaient des graines, mûres pour la plus grande partie, bien que, depuis le 15 juillet, chaque jour eût vu éclore de nouvelles fleurs. Les plants ont été arrachés.

Les tiges du cresson confiné avaient alors 72 à 75 centimètres de longueur, et 3 à 4 millimètres en diamètre; elles ont fourni deux cent dix graines.

Les tiges du cresson venu à l'air libre avaient 40 à 42 centimètres de longueur, et 2 à 3 millimètres en diamètre; on en a retiré trois cent soixante-neuf graines.

Le cresson venu à l'air libre, bien qu'ayant eu en apparence une végétation moins vigoureuse, des fleurs moins abondantes, a cependant rendu plus de graines que le cresson développé dans l'appareil. La différence entre les rendements des deux récoltes est peut-être due en partie à cette circonstance, que la terre du pot à fleurs a été tenue parfaitement nette, tandis que dans l'impossibilité où l'on se trouvait de pouvoir sarcler, la végétation confinée a été infestée par de mauvaises herbes. C'est ainsi qu'il s'est développé dans le vase en verre trois touffes de fromental hautes de 20 à 23 centimètres, et deux plants de mouron dont chacun portait une vingtaine de semences.

Cette expérience établit de nouveau qu'en vase clos une plante accomplit toutes les phases de la vie végétale; et, de plus, qu'elle peut y atteindre un accroissement comparable à celui qu'elle acquiert dans les conditions ordinaires de la culture, quand le sol qui la supporte et l'atmosphère qui l'environne réunissent en proportion suffisante tous les principes nécessaires à son existence (1).

DEUXIÈME PARTIE.

Végétation dans une atmosphère renouvelée.

§ II. — Dans cette série d'expériences, les graines placées dans un sol de pierre ponce calciné, mêlé de cendres et humecté d'eau pure, se sont développées dans une cage A d'une capacité de 124 litres, *Pl. II, fig.* 1, formée par un assemblage de glaces fixées sur des châssis en fer vernis, et scellée à demeure sur un socle en marbre.

La face B de la cage est divisée, à 2 décimètres de la partie inférieure, par une bande de fer vernis dans laquelle sont pratiquées trois ouvertures *c*, *d*, *e* garnies de douilles ou gorges pouvant recevoir des bouchons enduits de suif. Par *c* on fait arriver du gaz acide carbonique; par *d*, de l'air atmosphérique; c'est par l'ouverture *e*, qu'on arrose les plantes, qu'on enlève les feuilles quand elles viennent

(1) Je rapporterai ici une expérience de M. Mitscherlich sur la végétation de deux plants de *Bilbergia zebrina* qu'il avait renfermés dans un grand vase de verre, rendu parfaitement imperméable à l'air, au moyen d'une glace dépolie et de différents luts. A partir de 1841, ces plantes se développèrent dans cette atmosphère comme elles l'eussent fait à l'air libre. Un des plants a fleuri, et tous, en 1842, commencèrent à donner des rejetons qui, depuis, se sont développés en grandes plantes indépendantes, avec des feuilles aussi larges que celles de la plante mère, et d'un vert pur et intense. Le développement de ces nouvelles plantes avait donc eu lieu aux dépens de la plante mère. Au fond du vase il y avait de l'eau qui, charriée des racines aux feuilles, s'évaporait et ruisselait sur les parois du vase pour revenir aux racines. (Mitscherlich, Remarque sur la végétation, journal l'*Institut*, n° 630, page 35.)

à tomber. La petite glace F est fixée avec du mastic, de manière à pouvoir l'enlever et la replacer avec promptitude; c'est en quelque sorte la porte de la cage qu'on ouvre lorsqu'on veut introduire ou retirer les plantes.

La face G est aussi divisée en deux par une bande de fer verni, au milieu de laquelle est un ajutage *o* lié à un tube en caoutchouc établissant la communication de l'appareil avec un aspirateur d'une contenance de 500 litres établi près d'une source.

L'air qui arrive dans la cage A par l'ouverture *d* lorsque l'aspirateur fonctionne, est pris en *h*; il traverse d'abord le tube *hh'* rempli de gros fragments de ponce imbibés d'acide sulfurique, ensuite l'éprouvette I contenant aussi de la ponce sulfurique placée au-dessus du réservoir *i'* où se rassemble l'acide qui peut s'écouler. De l'éprouvette I l'air se rend dans le flacon barboteur *k* où il y a de l'eau distillée; là il reprend la vapeur qu'il a abandonnée pendant son trajet à travers la ponce acide, dont le développement en longueur est de $1^{m},50$. Le barboteur *k* a un autre genre d'utilité : c'est de permettre de constater si l'air aspiré a traversé le système purificateur. On s'assure d'ailleurs de temps à autre si l'appareil est bien clos dans son ensemble; il suffit pour cela d'appliquer le doigt en *h*, car si la clôture est bonne, tout mouvement cessera dans le flacon *k*, et l'eau ne sortira plus de l'aspirateur. C'est un mode de vérification qu'il ne faut pas négliger, surtout si, ce qui serait au reste une disposition vicieuse, l'appareil reposait directement sur la terre végétale, parce que si de l'air émanant du sol venait à s'introduire par la base de la cage, il apporterait certainement des vapeurs ammoniacales. Mon appareil a été établi sur un mur en maçonnerie élevé de 80 centimètres.

Le gaz acide carbonique qui entre en *c*, *fig.* 1, est produit dans le flacon L. Le tube *m* contient des fragments de craie préalablement chauffés; cette craie est mise là pour

arrêter la buée acide entraînée par le gaz. Dans le flacon *n* il y a une dissolution de bicarbonate de soude où le gaz est lavé, et, pour plus de sûreté, ce gaz, avant d'arriver dans la cage, traverse encore de la ponce mouillée *n'* avec la même dissolution alcaline. Le bicarbonate a été préparé avec du carbonate de soude chauffé au rouge, parce que le bicarbonate du commerce est rarement exempt de carbonate d'ammoniaque dont il importait surtout de prévenir l'intervention ; dans 1 kilogramme de ce sel, on a dosé jusqu'à 2 centigrammes de cet alcali. C'est dans le même but préventif que j'ai pris la précaution de chauffer le blanc d'Espagne avec lequel j'ai fait le mastic employé à fixer la glace F ; son poids, d'ailleurs, n'excédait pas 20 à 30 grammes. Après son application, il était enduit de suif, pour le préserver de l'action de la pluie, dont les premières gouttes sont souvent très-chargées d'ammoniaque.

J'ai réduit, autant que possible, l'emploi du mastic de vitrier comme lut, parce que j'ai reconnu que cette matière, alors même qu'elle a été préparée avec soin, renferme néanmoins une quantité appréciable d'une substance organique azotée (1), susceptible d'entrer en putréfaction en donnant naissance à du carbonate d'ammoniaque. L'expérience que je vais rapporter ne laisse à cet égard aucun doute.

Dans 1 litre d'eau parfaitement pure, j'ai mis 500 grammes de mastic de vitrier, fraîchement préparé et coupé en morceaux de la grosseur d'une noisette. Le flacon contenant le mélange a été bouché et laissé en repos pendant dix

---

(1) Dosage de l'azote dans le mastic. Acide normal équivalent à $0^{gr},0583$ d'azote.

Matière, 3 grammes. Titre de l'acide :

Avant.....	$35^{cc},0$
Après.....	$34^{cc},2$
Différence...	$0^{cc},8$ équivalent à azote $0^{gr},00133$.

jours, la température s'étant maintenue entre 10 et 14 degrés. Les morceaux de mastic n'ont pas été désagrégés. L'eau a été introduite dans l'appareil à l'aide duquel je dose l'ammoniaque dans la pluie. Voici le résultat.

Acide normal équivalent à $0^{gr},0106$ d'ammoniaque. Le premier décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Avant.....	$31^{cc},6$	
Après.....	22,1	
Différence	9,5	$9^{cc},5$

Le deuxième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après....	$29^{cc},1$	
Différence	2,5	$2^{cc},5$

Le troisième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après.....	$31^{cc},0$	
Différence	0,6	$0^{cc},6$
		$12^{cc},6$

Puisque $31^{cc},6$ de la burette à l'alcali équivalent à 106 milligrammes d'ammoniaque, $12^{cc},6$ en représentent $4^{milligr},2$. C'est la quantité d'ammoniaque émise en dix jours par les 500 grammes de mastic de vitrier. Or, comme ces 500 grammes contenaient, d'après l'analyse, $0^{gr},22$ d'azote, ils auraient pu émettre, sous l'influence du temps, de la chaleur et de l'humidité, $0^{gr},267$ d'ammoniaque, dans la supposition, il est vrai, où la totalité de la substance organique azotée fût passée à l'état de carbonate ammoniacal. Quoi qu'il en soit, les faits que je viens d'exposer justifient la mesure que j'ai prise d'éloigner des appareils un lut qui pouvait exercer une certaine influence sur le résultat des expériences très-délicates que j'allais entreprendre.

Le gaz acide carbonique était obtenu soit par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur des fragments de calcaire, soit par l'action de l'acide sulfurique faible sur du bicarbonate de soude, le carbonate étant placé dans le flacon L.

Il s'agissait d'entretenir dans l'atmosphère de la cage A 2 à 3 pour 100 en volume d'acide carbonique ; ce gaz devait donc arriver constamment et suivant une proportion déterminée par la vitesse du passage de l'air dans l'appareil : il fallait, par conséquent, que la production en fût régulière, continuelle et indépendante de la présence de l'opérateur. Je suis parvenu à réaliser ces conditions au moyen des dispositions suivantes. J'ai commencé par constater ce que 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, ou d'acide sulfurique concentrés, en attaquant le carbonate de chaux ou le bicarbonate de soude, dégageaient de gaz acide. Connaissant combien de centimètres cubes d'acide il fallait faire agir sur les carbonates placés dans le vase L, pour produire un volume donné de gaz acide carbonique, on ajoutait assez d'eau à l'acide concentré pour qu'il occupât un volume de 2 litres, capacité du flacon *p* placé dans une cavité pratiquée dans un bloc de grès Q. L'écoulement de l'acide dilué était régularisé par le tube de Mariotte *s* dont l'orifice inférieur se trouvait à 1 centimètre au-dessus de l'axe du robinet en cristal *r*. Le liquide tombait goutte à goutte dans le tube *t*, dont le diamètre avait 1 $\frac{1}{2}$ centimètre, et qui était terminé à son extrémité inférieure par une issue de 1 millimètre. La vitesse de l'écoulement dépendait nécessairement de l'ouverture du robinet *r*, et il était facile de régler la section d'écoulement de manière à ce que les 2 litres de liquide contenus en *p* passassent en un certain nombre d'heures dans le flacon L. On parvenait ainsi à obtenir un dégagement extrêmement régulier de gaz acide carbonique.

En plaçant le réservoir *p* dans l'intérieur du bloc de grès Q, on n'a pas eu uniquement pour objet de l'établir solide-

ment, mais encore de l'abriter le plus possible contre la chaleur du soleil qui, en dilatant l'air enfermé dans le flacon, eût accéléré outre mesure l'écoulement de l'acide. En effet, le tube de Mariotte ne fonctionne bien qu'autant que la température du réservoir auquel il est appliqué reste stationnaire. Les autres flacons ont été consolidés en les entourant de briques; aussi, après une exposition en plein air qui a duré plus de quatre mois, aucune des parties de l'appareil n'a éprouvé d'avarie.

Les graines ont été plantées dans des pots à fleurs d'une contenance de 4 décilitres, pleins de ponce en fragments mélangée avec des cendres; chaque pot était dans un vase évasé en verre au fond duquel on entretenait de l'eau, *fig.* 2; immédiatement avant une expérience, les pots étaient chauffés à une chaleur rouge et la ponce calcinée.

J'ai réduit le sol à un volume de quelques décimètres cubes, parce que j'ai entrevu une cause d'erreur possible dans l'emploi d'une grande masse de matière terreuse. Quoi qu'on fasse, en effet, une substance poreuse qu'on laisse exposée à l'air après sa calcination, et sur laquelle on manipule, finit toujours par recevoir de la matière organique, en si faible proportion, il est vrai, qu'il serait bien difficile d'en constater la présence par nos moyens analytiques. Mais si la terre calcinée, les vases perméables qui la renferment ont un poids de plusieurs kilogrammes, et que l'azote assimilable introduit accidentellement y entre seulement pour un cent-millième, la plante, par son aptitude à trouver dans le terrain où elle croît les quantités les plus minimes des substances qui conviennent à son organisme, pourra néanmoins assimiler plusieurs centigrammes d'azote. Cette cause d'erreur sera singulièrement atténuée, si la végétation a lieu dans un sol ayant un volume d'un demi-litre, dont le poids ne dépasse pas 200 grammes, puisque dans la supposition que j'ai faite, la plante ne trou-

verait plus que quelques milligrammes d'azote assimilable.

Comme j'ai eu occasion de le dire dans une autre circonstance, le sol calciné a toujours été refroidi sous une cloche en présence de l'acide sulfurique. La précaution pourra paraître exagérée, cependant, et c'est un fait fort remarquable, si l'on considère combien est faible la proportion de carbonate d'ammoniaque contenue dans l'atmosphère, qu'une substance pulvérisée ou une substance poreuse absorbe de l'ammoniaque pendant son exposition à l'air. Les expériences que j'ai faites à ce sujet établissent la réalité de cette absorption, et, comme elles sont très-délicates, j'exposerai la méthode que j'ai suivie.

Douze cents grammes de sable quartzeux ont été fortement chauffés au rouge-blanc; immédiatement après la calcination, on les a exposés à l'air sur un plat en porcelaine, dans une pièce inhabitée située au premier étage, dont les fenêtres restaient constamment ouvertes. Après trois jours d'exposition, on a recherché l'ammoniaque par le procédé que je vais décrire.

On a mis 3 litres d'eau distillée dans un petit alambic. Par la distillation on a retiré 1 litre d'eau, qu'on a rejeté; puis 1 décilitre d'eau dans lequel on a recherché l'ammoniaque au moyen des liqueurs titrées, l'acide normal équivalent à $0^{gr},0106$ d'azote.

Titre de l'acide :

	cc
Avant.....	31,5
Après.....	31,5
Différence.....	0,0

Il n'y avait donc plus trace d'ammoniaque dans les 2 litres d'eau restés dans l'alambic.

On a laissé refroidir cette eau dans la cucurbite; puis, après avoir ajouté le sable et un peu de potasse caustique préalablement chauffée au rouge, la distillation a été con-

tinuée jusqu'à ce qu'on eût reçu 1 litre d'eau qu'on a tout de suite introduit dans le ballon de l'appareil à doser l'ammoniaque de la pluie.

Acide normal équivalent à $0^{gr},0106$ d'ammoniaque.
Premier décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Avant.....	$31^{cc},6$	
Après.....	29,6	
Différence....	2,0	$2^{cc},0$

Deuxième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après.....	$31^{cc},0$	
Différence....	0,6	$0^{cc},6$

Troisième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après.....	$31^{cc},4$	
Différence....	0,2	$0^{cc},2$
		$2^{cc},8$

$2^{cc},8$ équivalent à $0^{milligr},94$ d'ammoniaque.

Pour 1 kilogramme de sable, $0^{milligr},78$ d'ammoniaque.

Pour se convaincre que l'absorption de l'ammoniaque par le sable exposé à l'air était bien réelle, on a disposé une expérience ainsi qu'il suit.

On a, comme précédemment, préparé 2 litres d'eau pure en mettant dans la cucurbite d'un petit alambic 3 litres d'eau distillée avec un peu de potasse préalablement chauffée au rouge, retirant 1 litre de liquide par la distillation, puis laissant refroidir le résidu.

D'un autre côté, on avait calciné 1200 grammes de sable. Quand le creuset fut assez refroidi pour qu'on pût le toucher avec la main, on versa le sable dans les 2 litres d'eau restés dans la cucurbite, et l'on retira, par la distil-

lation, 1 litre de liquide que l'on traita dans l'appareil à doser l'ammoniaque.

On voit que cette seconde expérience ne diffère de la première que par cette circonstance, que le sable calciné n'avait pas été exposé à l'air.

Acide normal équivalent à $0^{gr},0106$ d'ammoniaque. Premier décilitre d'eau recueilli. Titre de l'acide :

	^{cc}
Avant.....	31,6
Après.....	31,6
Différence.....	0,0

Deuxième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après.....	31,6
Différence	0,0

Ainsi le sable calciné, traité immédiatement après la calcination sans avoir été exposé à l'atmosphère, ne contenait pas la moindre trace d'ammoniaque.

Ce même sable a été calciné de nouveau, puis exposé à l'air pendant deux jours. Traité par la méthode que j'ai indiquée, on a obtenu 1 litre d'eau qui a été distillé dans l'appareil.

Acide normal équivalent à $0^{gr},0106$ d'ammoniaque. Premier décilitre d'eau recueilli. Titre de l'acide :

	^{cc}	
Avant	31,6	
Après.....	30,4	
Différence....	1,2	$1^{cc},2$

Deuxième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après	31,1	
Différence....	0,5	$0^{cc},5$

Troisième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après	31,5	
Différence....	0,1	$0^{cc},1$
		$1^{cc},8$

$1^{cc},8$ équivaut à $0^{milligr},60$ d'ammoniaque.

Pour 1 kilogramme de sable, $0^{milligr},50$ d'ammoniaque.

J'ai constaté, par les mêmes moyens, que les os calcinés, la brique pilée et le charbon absorbent aussi, par l'exposition à l'air, de faibles quantités d'ammoniaque.

Brique pilée. — 800 grammes de brique pilée grossièrement ont été chauffés au rouge et exposés à l'air pendant deux jours dans un plat en porcelaine. L'eau (1 litre) dans laquelle l'ammoniaque avait été concentrée a donné dans l'appareil :

Acide normal équivalent à $0^{gr},0106$ d'ammoniaque. Premier décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Avant	31,6	
Après.....	30,6	
Différence....	1,0	$1^{cc},0$

Deuxième décilitre d'eau recueilli.

Titre de l'acide :

Après	31,4	
Différence....	0,2	$0^{cc},2$
		$1^{cc},2$

$1^{cc},2$ équivaut à $0^{milligr},40$ d'ammoniaque.

Pour 1 kilogramme, $0^{milligr},50$ d'ammoniaque.

Os calcinés en poudre. — 560 grammes d'os, après la calcination, ont été exposés à l'air pendant trois jours. Le litre d'eau dans lequel l'ammoniaque était concentrée a donné dans l'appareil :

Acide normal équivalent à $0^{gr},0106$ d'ammoniaque. Premier décilitre d'eau recueilli.

$1^{cc},9$ équivaut à $0^{milligr},63$ d'ammoniaque.

Pour 1 kilogramme, $2^{milligr},9$ d'ammoniaque.

J'ai reconnu que lorsque les matières étaient humectées aussitôt après la calcination, elles ne prenaient plus d'ammoniaque par leur exposition à l'air, sans doute parce qu'elles n'agissaient plus comme les corps poreux. On voit que, dans les limites de volume et de poids où j'ai maintenu le sol employé dans mes recherches, une proportion d'ammoniaque aussi minime que celle dont l'absorption a été constatée par ces expériences n'aurait pu exercer aucun effet, car il eût fallu que le sol pesât quelques kilogrammes pour que l'ammoniaque absorbée fît sentir son influence.

La cendre ajoutée au sol provenait de plants de lupins et de haricots; quelquefois on la mêlait avec de la cendre lavée de fumier. J'ai fait tous mes efforts pour ne faire intervenir dans ces recherches que des cendres exemptes de charbon, parce que j'avais eu l'occasion de remarquer que lorsqu'elles sont alcalines et qu'elles renferment du charbon, et le plus souvent elles sont charbonneuses parce qu'elles sont alcalines, elles contiennent de faibles proportions d'azote. Ainsi, dans la cendre de haricots et de lupins, qui, malgré les soins que j'avais mis à la préparer, avait conservé une teinte grise et s'était légèrement frittée par l'action du feu à cause de sa richesse en potasse, j'ai trouvé 0,0001 d'azote. Dans des cendres plus riches en alcali et plus chargées de charbon j'ai dosé de plus fortes proportions d'azote. J'entrerai dans quelques détails à cet égard, parce qu'on croit généralement qu'il suffit de faire subir à la cendre une température élevée pour y détruire tout principe azoté; dans les expériences de physiologie où les cendres interviennent, on ne se préoccupe aucunement du charbon qu'elles retiennent : on le considère comme un corps à peu près aussi inerte que le sable calciné. Sans doute, par lui-même le charbon n'exerce peut-être pas une action bien prononcée; mais si sa pré-

sence devient l'indice d'un principe azoté, il y a une raison suffisante pour ne faire usage que de cendres qui en soient exemptes, ou s'il n'est pas possible de les obtenir parfaitement blanches, même par une incinération ménagée, on ne doit pas négliger de les soumettre à l'analyse pour y rechercher, et, s'il y a lieu, pour y doser l'azote. C'est un cas qui se présentera fréquemment; car si l'on parvient à force d'attention à brûler complétement la totalité du carbone des substances organisées qu'on incinère, en opérant avec lenteur sur de faibles quantités, et à une température très-peu élevée, il n'en est plus de même lorsqu'on est obligé d'agir sur une certaine masse : l'incinération opérée d'abord sur une plaque de fonte ou dans un fourneau est alors achevée dans un creuset, dans un têt, et s'il y a des sels alcalins fusibles, les particules charbonneuses emprisonnées dans une sorte de fritte sont soustraites à l'action de l'oxygène. Aussi, dans les résultats des analyses faites par des chimistes les plus habiles, voit-on presque toujours le charbon figurer au nombre des substances signalées dans les cendres.

Pour doser par la chaux sodée l'azote resté dans les cendres, j'ai fait usage d'un acide sulfurique normal *décime*, capable de neutraliser $0^{gr},02125$ d'ammoniaque, équivalent, par conséquent, à $0^{gr},0175$ d'azote. Comme liqueur alcaline, j'ai employé tout simplement de l'eau de chaux; et puisqu'en définitive il s'agit d'apprécier de fort petites proportions d'azote, il faut avant tout s'assurer de la pureté des agents dont on fait usage, et, s'il y a impureté, il faut déterminer la valeur de l'erreur qu'elle occasionne, afin d'appliquer au résultat de chaque analyse une correction qui sera constante tant qu'on emploiera les mêmes agents et les mêmes doses.

La chaux sodée, quand elle a été faite convenablement, et quand surtout elle est conservée avec soin, n'introduit pas la moindre trace d'azote dans l'analyse. Il n'en est pas ainsi de l'acide oxalique qu'on décompose à la

fin de chaque opération pour *balayer* le tube à combustion; j'ai toujours vu apparaître de l'ammoniaque par le fait de cette décomposition. Je ne parle pas ici de l'acide oxalique du commerce, dans lequel il y a ordinairement de l'acide azotique, j'ai en vue l'acide purifié de nos laboratoires; je ne vais pas jusqu'à prétendre qu'il soit impossible d'avoir de l'acide oxalique d'une pureté absolue, mais ce que je puis assurer, c'est que celui qu'on purifie par les moyens ordinaires donne constamment des traces d'ammoniaque lorsqu'il est décomposé en présence de la chaux sodée. La quantité d'alcali produite dans cette circonstance, et lorsqu'on agit sur 2 grammes de matières, est le plus souvent tout à fait négligeable dans les cas ordinaires, lorsque, par exemple, on se sert d'un acide sulfurique normal équivalent à $0^{gr},175$ d'azote, et que cet acide est saturé par 32 ou 33 centimètres cubes de liqueur alcaline; car avec des réactifs aussi concentrés il n'est guère possible, dans le dosage, de répondre d'un milligramme d'azote. De même encore l'impureté de l'acide oxalique, fût-elle même assez forte, n'aurait aucune influence sur les résultats des analyses faites pour résoudre la question physiologique dont je m'occupe, quand on suit la méthode dont j'ai exposé les principes dans mon premier Mémoire. En effet, comme on dose l'azote dans la graine et dans la totalité de la récolte qu'elle a fournie, en employant dans les deux dosages le même poids d'acide oxalique, il est évident qu'il n'y a aucune correction à introduire, puisque, après tout, il s'agit de constater une différence. Mais lorsqu'on doit fixer une quantité absolue, l'erreur occasionnée par l'impureté de l'acide ne saurait être négligée pour minime qu'elle soit, par la raison que, dans l'application du résultat obtenu, elle pourrait être multipliée par un nombre assez fort, comme cela arriverait, par exemple, si l'on ajoutait au sol 40 à 50 grammes de cendres dont on aurait déterminé l'azote en opérant sur quelques grammes seulement.

J'emploie dans chaque analyse une mesure dans laquelle il entre 2 grammes d'acide oxalique; c'est sur cette quantité que j'ai opéré. La moitié de la mesure était mêlée à la chaux sodée; on destinait l'autre moitié au balayage du tube.

I. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,0^{cc}$	acide équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.
Après.....	24,1	
Différence. .	0,9	= azote $0^{gr},0063$.

II. Titre de l'acide :

Avant.....	25,1	
Après.....	24,2	
Différence. .	0,9	= azote $0^{gr},00063$.

Puisque la mesure contient environ 2 grammes d'acide oxalique, on voit que cet acide, bien que purifié par plusieurs cristallisations, retenait néanmoins 0,000315 d'azote.

Dosage de l'azote dans des cendres retenant du charbon.

Cendres de plants de lupins et de plants de haricots. — Les cendres que j'ai ajoutées à la pierre ponce calcinée, dans les expériences faites en 1854, provenaient de la combustion d'un mélange de jeunes plants de lupins blancs et de haricots nains; ces cendres étant très-alcalines, j'ai éprouvé beaucoup de difficultés pour les obtenir exemptes de charbon : encore n'ai-je pas entièrement réussi, car, bien qu'elles fussent d'un gris clair, le résidu qu'elles faisaient quand on les traitait par un acide était légèrement charbonneux; je dus, en conséquence, y rechercher l'azote.

Trois grammes de cendres furent introduits dans le tube à analyse après avoir été intimement mêlés à un volume de chaux sodée égal au leur, et à une demi-mesure (1 gramme) d'acide oxalique, l'autre gramme d'acide ayant été disposé au fond du tube pour le balayage. Acide normal, équivalent à azote $0^{gr},0175$.

Titre de l'acide décime :

	cc	
Avant.....	25,1	
Après.....	23,8	
Différence.....	1,3 = azote	$0^{gr},00091$
Correction pour l'acide oxalique.....		$0^{gr},00063$
Dans les 3 grammes de cendres, azote.		$0^{gr},00028$
Dans 1 gramme.....		$0^{gr},0001$

proportion tout à fait négligeable dans les quantités de cendres que j'ai données au sol calciné. On voit effectivement qu'il en aurait fallu 100 grammes pour introduire avec elles 1 centigramme d'azote très-probablement assimilable.

Cendres de foin. — J'ai brûlé sur une plaque de tôle une botte de foin d'une de nos prairies hautes (non irriguées). Une partie de la cendre a été introduite dans un creuset et maintenue au rouge pendant plusieurs heures : on agitait constamment pour favoriser la combustion du charbon; la matière prit au rouge-cerise une consistance pâteuse qui persista malgré l'abaissement de la température au rouge sombre. Les cendres retirées du creuset étaient très-foncées en couleur, presque noires et fortement alcalines. On les chauffa de nouveau à une chaleur supérieure au rouge-cerise, presque au blanc, sans les décolorer; elles étaient alors fortement *frittées*.

Trois grammes de ces cendres ont été mêlés à de la chaux sodée et à une demi-mesure d'acide oxalique, l'autre demi-mesure étant réservée pour le balayage.

Acide décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

Titre de l'acide décime :

	cc	
Avant.....	25,1	
Après.....	6,8	
Différence.....	18,3 = azote	$0^{gr},01276$
Correction pour l'acide oxalique.....		$0^{gr},00063$
Dans les 3 grammes de cendres, azote.		$0^{gr},01213$
Dans 1 gramme.....		$0^{gr},00404$

Après l'analyse, la chaux sodée avait une teinte rosée due à de l'oxyde de fer. Cette proportion d'azote est loin d'être négligeable, puisqu'il suffirait d'introduire dans le sol 10 grammes de cendres pour y apporter 4 centigrammes d'azote, dont une partie, si ce n'est la totalité, constitue certainement un cyanure. En effet, en ajoutant à la lessive de cette cendre assez d'acide acétique pour la rendre sensiblement acide; séparant la silice et versant dans la liqueur filtrée du sulfate de fer, il s'est déposé un précipité blanc qui, peu à peu, a pris une teinte bleue occasionnée par l'apparition du bleu de Prusse. La réaction du sulfate de cuivre fut encore plus nette, en ce que le précipité produit présenta tout de suite la couleur cramoisie du cyanoferrure de cuivre, ce qui prouve que dans la cendre il y avait du ferrocyanure de potassium.

Cendres provenant d'une gerbe de blé. — Une gerbe de blé brûlée sur une plaque de tôle a laissé une cendre dans laquelle les grains de froment carbonisés avaient conservé leur forme. Après avoir broyé la cendre, on l'a chauffée au rouge dans un creuset de terre sans qu'on ait pu détruire le charbon qui lui communiquait une teinte grise. On l'a chauffée à un rouge très-vif sans qu'il y ait eu changement d'aspect.

Trois grammes de cette cendre d'un gris très-foncé ont été traités par la chaux sodée. Acide décime, équivalent à azote $0^{gr},0175$.

Après l'analyse, lorsqu'on eut introduit les six gouttes de teinture de tournesol avant de procéder à la détermination du titre, on reconnut que la totalité de l'acide était saturée. On ajouta, en conséquence, une deuxième pipette d'acide décime et six autres gouttes de teinture de tournesol.

Acide décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	25,1 cc		
Après.....	24,5		
Différence.....	0,6	équivalent à azote...	$0^{gr},00043$
Azote dosé par la première pipette d'acide.....			$0^{gr},01750$
			$0^{gr},01793$
Correction pour l'acide oxalique.....			$0^{gr},00063$
Dans 3 grammes de cendres, azote.....			$0^{gr},01730$
Dans 1 gramme.....			$0^{gr},00577$

Ainsi 10 grammes de cette cendre apporteraient dans une expérience près de 6 centigrammes d'azote. J'ai reconnu que cet azote n'était pas à l'état de cyanure.

Afin de diminuer la quantité de charbon, j'ai exposé sous le moufle d'un fourneau de coupelle, dans un têt, quelques grammes de cendre qui devinrent d'un gris clair et dans lesquels on rechercha l'azote. Voici le résultat :

Acide décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote; cendres, $0^{gr},50$.

Titre de l'acide :

Avant.. ..	25,1 cc		
Après. ...	24,1		
Différence..	1,0	équivalent à azote.	$0^{gr},00070$
Correction.....			$0^{gr},00063$
Dans $1^{gr},5$ de cendres, azote.....			$0^{gr},00007$

La présence de l'azote est à peine appréciable, et, dans tous les cas, la proportion en serait si minime, qu'elle ne pourrait exercer d'influence.

Cendres de pois. — On a incinéré 1 litre de pois dans un creuset; on a broyé la cendre très-riche en charbon, puis on a continué l'incinération en élevant graduellement la température jusqu'au point où la matière commençait à devenir pâteuse. Sa cendre était d'un gris clair; on y distinguait quelques particules de charbon.

Acide décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote. 3 grammes de cendres.

Titre de l'acide :

Avant.....	$25,3^{cc}$	
Après.....	11,0	
Différence..	14,3 équivalent à azote .	$0^{gr},01000$
Correction.....		$0^{gr},00063$
Dans 3 grammes de cendres, azote.....		$0^{gr},00937$
Dans 1 gramme.....		$0^{gr},00312$

Cendres de graines d'avoine. — J'ai brûlé dans un creuset 1 litre d'avoine, en n'élevant pas la température au-dessus du rouge-cerise. Sur la fin, quand le charbon paraissait consumé, on a chauffé un peu plus sans amener toutefois l'agglomération de la matière. On a obtenu une cendre d'un gris très-clair, et il fallait employer la loupe pour y distinguer quelques particules de charbon. Ces cendres étaient si peu colorées, que je fus sur le point de ne pas y rechercher l'azote; elles en contenaient cependant une proportion très-notable.

Acide décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote. Après l'analyse, la liqueur acide était devenue alcaline. On a mis une seconde pipette d'acide; 3 grammes de cendres.

Titre de l'acide :

Avant.....	$25,1^{cc}$	
Après.....	17,1	
Différence	8,0 équivalent à azote.....	$0^{gr},0056$
Pour la 1re pipette d'acide saturée, av. le titrage.		$0^{gr},0175$
		$0^{gr},0231$
Correction.....		$0^{gr},0006$
Dans 3 grammes de cendres, azote.....		$0^{gr},0225$
Dans 1 gramme.....		$0^{gr},0075$

Cet azote ne se trouvait pas à l'état de cyanure. Ces cendres étaient d'ailleurs peu alcalines.

Cendres de chiendent. — On a mis le feu à un gros tas de chiendent qu'on avait extirpé d'une vigne. Il est resté un *brûlis,* ou cendre très-riche en charbon, que l'on considère avec raison comme un excellent amendement. J'ai été curieux d'y rechercher l'azote. D'abord, je me suis assuré que ces cendres, qui communiquent à l'eau dans laquelle on les fait bouillir une teinte jaune, due probablement à un acide brun dissous par un alcali, ne renferment pas la plus petite trace de cyanure.

Acide décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote; cendres, 1 gramme.

Titre de l'acide :

Avant.....	$25^{cc},3$		
Azote.....	19,5		
Différence,.	5,8	équivalent à azote....	$0^{gr},0040$
Correction.....			$0^{gr},0006$
Dans 1 gramme de cendres, azote.....			$0^{gr},0034$

Cendres de feuilles de betteraves. — Après avoir été desséchées au four, les feuilles ont été brûlées sur une plaque de tôle. On a obtenu une cendre noire très-poreuse fortement alcaline, et qui s'est fondue complétement quand on l'a chauffée dans un creuset au rouge très-sombre; la matière est devenue aussi liquide que de l'eau; je l'ai entretenue au rouge pendant deux heures, en l'agitant fréquemment avec une baguette de fer. Après le refroidissement, elle avait l'apparence de la soude brute; sa saveur était très-alcaline en même temps qu'hépatique. Dans la lessive de cette cendre, j'ai reconnu une assez forte proportion de cyanure et de ferrocyanure de potassium. En agissant sur une quantité suffisante de cendres, j'ai pu préparer un bel échantillon de bleu de Prusse.

Le dosage de l'azote a été fait sur 2 grammes de matière. Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote. Deux pipettes d'acide.

Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	24,0		
Après.....	22,9		
Différence..	1,1	équivalent à azote....	$0^{gr},0008$
Pour la première pipette d'acide.....			$0^{gr},0175$
Correction pour l'acide oxalique.....			$0^{gr},0006$
Dans 2 grammes de cendres, azote.....			$0^{gr},0177$
Dans 1 gramme.....			$0^{gr},0089$

Ainsi, en supposant que la totalité de cet azote constituât du cyanogène, la cendre de feuilles de betteraves renfermait 4 pour 100 de cyanure de potassium.

Cendres de soleil (helianthus). — Les racines, les tiges, les feuilles et les fruits de plusieurs *helianthus* ont été brûlés sur une plaque de tôle. L'incinération a été achevée au rouge obscur. La cendre, d'un gris foncé, était fortement frittée. La lessive de cette cendre contenait du cyanure de potassium, mais pas trace de ferrocyanure.

On a dosé l'azote sur $2^{gr},27$ de cendres. Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	24,0		
Après.....	16,8		
Différence..	8,2	équivalent à azote....	$0^{gr},006$
Correction pour l'acide oxalique.....			$0^{gr},0006$
Dans $2^{gr},27$ de cendres, azote.....			$0^{gr},0060$
Dans 1 gramme.....			$0^{gr},0027$

Comme dans les expériences exécutées dans des atmosphères confinées, l'eau que j'ai employée était complétement exempte de carbonate d'ammoniaque; la précaution était d'autant plus nécessaire que, dans ces nouvelles recherches, on devait en faire intervenir une grande quantité pour arroser les plantes. J'ai invariablement opéré

de la manière suivante pour obtenir l'eau pure. On chargeait un petit alambic avec 12 litres d'eau de source (1); on rejetait les 4 premiers litres sortis du serpentin, et l'on réservait pour les expériences les 4 litres qui venaient après. Cette eau, essayée à l'aide de l'appareil dont je me suis servi dans mes recherches sur la pluie, n'a jamais donné le moindre indice de la présence de l'ammoniaque.

Cette condition de l'absence de l'ammoniaque est indispensable, autrement on serait astreint, pendant toute la durée de l'expérience, c'est-à-dire pendant plusieurs mois, à mesurer avec exactitude l'eau avec laquelle on arroserait chaque plante, et à mettre en réserve, toutes les fois qu'on arroserait, une quantité d'eau égale à celle qu'on aurait employée, afin d'être à même d'y rechercher un jour la proportion d'ammoniaque que l'arrosage aurait apportée au sol; et encore faudrait-il que l'eau mise en réserve eût la même origine que celle versée sur les plantes, c'est-à-dire qu'elle fût prise dans le même flacon, pour être sûr qu'elle provient non-seulement de la même distillation, mais encore de la même phase de la distillation, la proportion d'ammoniaque dans l'eau distillée variant à chacune de ces phases. Les corrections que l'on appliquerait à un résultat, en négligeant de se conformer à ces prescriptions, manqueraient évidemment de sincérité.

Les lupins et les haricots nains employés dans les expériences de 1854 avaient été réservés lors de mes premiers travaux; on les avait pesés et mis en flacons aussitôt qu'on eut dosé l'azote sur les graines de même nature et de même origine. Comme résultats moyens, sur 100 parties, on avait trouvé :

Dans les lupins, azote..... ...	$5^{gr},820$
Dans les haricots nains	$4^{gr},475$

(1) Cette eau, provenant d'une source sortant du grès des Vosges, ne renferme d'ailleurs que des traces d'ammoniaque.

Les soins apportés à la conservation de ces graines rendaient certainement inutiles de nouvelles analyses ; néanmoins, comme vérification, j'ai cru devoir faire une détermination d'azote sur un des haricots nains.

Cette graine pesait $0^{gr},710$. L'acide normal équivalait à $0^{gr},0875$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	$30,8^{cc}$		
Après.....	19,6		
Différence..	11,2	équivalent à azote...	$0^{gr},03182$
Pour 100, azote.....			$4^{gr},480$

Il n'existait donc aucun motif pour modifier la teneur en azote trouvée dans les graines précédemment examinées, et c'est cette teneur que j'ai adoptée dans les expériences que je vais décrire.

Végétation du lupin pendant deux mois et demi.

Première expérience. — Une graine de lupin, pesant $0^{gr},337$, et devant contenir $0^{gr},0196$ d'azote, a été plantée le 12 mai 1854, dans de la ponce calcinée, renfermant $0^{gr},5$ de cendres *mixtes*, provenant de la combustion de plants de lupins et de haricots.

Le 4 juin, il y a quatre feuilles bien formées, mais moins grandes que celles de lupins cultivés en terre de jardin, à côté de l'appareil, comme terme de comparaison. La teinte des feuilles est aussi moins foncée. Les cotylédons sont encore pleins et d'un beau vert.

Le 7 juillet, on comptait neuf feuilles et un bourgeon feuillu. Un cotylédon s'était détaché. — Le 19 juillet, la plante portait onze feuilles, dont plusieurs ayant une teinte noire. Le cotylédon restant était flétri. On a procédé à la dessiccation.

Durant cette première expérience, l'aspirateur avait fait passer dans l'appareil 40 500 litres d'air.

Desséchée à l'étuve, la plante a pesé $2^{gr},14$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — On a analysé, en une seule opération, la totalité de la récolte, 10 centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	$30^{cc},7$	
Après.....	$24,5$	
Différence.....	$6,2$ équivalent à azote	$0^{gr},0170$

Dosage de l'azote dans le sol.

La ponce ayant servi de sol, sèche, pesait $127^{gr},52$; le $\frac{1}{10}$.	$12^{gr},75$
Le pot à fleurs..... $134,68$.....	$13,47$
	$26,22$

Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

I. Matière, $26^{gr},22$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25^{cc},1$		
Après.....	$23,9$		
Différence....	$1,2$ équivalent à	azote.	$0^{gr},00083$

II. Matière, $26^{gr},22$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25^{cc},1$		
Après.....	$24,0$		
Différence....	$1,1$ équivalent à	azote.	$0^{gr},00079$
			$0^{gr},00159$
Correct. p. l'erreur introd. par l'ac. oxal.			$0^{gr},00126$ (1)
Azote dans le $\frac{1}{4}$ du sol.....			$0^{gr},00033$
Azote dans la totalité du sol.....			$0^{gr},0017$

(1) Je n'ai pas appliqué la correction au résultat du dosage de la plante récoltée, parce que le résultat du dosage de la graine n'avait pas été corrigé de l'erreur apportée par l'acide oxalique.

Résumé de la première expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote.....	0,0170
Dans le sol.....	0,0017
Dans la récolte.....	0,0187
Dans la graine pesant 0gr,337.....	0,0196
Durant la culture, perte en azote...	0,0009

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation d'un haricot nain pendant deux mois et demi. Floraison.

Deuxième expérience. — Un haricot pesant 0gr,720 et devant contenir 0gr,0322 d'azote a été mis le 14 mai 1854 dans de la ponce calcinée avec 0gr,10 de cendres *mixtes* et 5 grammes de cendres de fumier lavées (1).

Le 22 juin, la plante a six feuilles normales d'un vert foncé. Les feuilles primordiales persistent, fortes et charnues.

Le 28 juin, on a enlevé les cotylédons détachés.

Le 2 juillet, les feuilles primordiales sont fanées. Le 10 juillet, les trois feuilles normales inférieures commencent à se flétrir; les feuilles supérieures sont d'un beau vert; on aperçoit quatre fleurs. Le 20 juillet, les fleurs sont épanouies; trois des feuilles inférieures sont tombées; il pousse trois nouvelles feuilles. La plante porte neuf feuilles bien développées. Le 25 juillet, le haricot a douze feuilles normales et trois feuilles naissantes; on termine l'expérience; la plante a 23 centimètres de hauteur, elle paraît

(1) J'appelle *cendre lavée*, de la cendre qui a séjourné pendant quelques heures dans 2 décilitres d'eau, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on calcine ensuite au rouge sombre. J'ai procédé ainsi, parce que j'avais reconnu que l'alcalinité trop prononcée des cendres mixtes nuisait à la végétation à ce point que la jeune plante succombait presque constamment huit ou dix jours après la germination.

fortement constituée; après la dessiccation, elle a pesé 2 grammes.

Dans cette deuxième expérience, il a passé dans l'appareil 42 500 litres d'air.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — On a analysé en une seule opération la totalité de la récolte. Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	$30,8^{cc}$	
Après.....	20,8	
Différence....	10,0 équivalent à azote..	$0^{gr},0284$

Dosage de l'azote dans le sol.

La ponce-sol a pesé $60^{gr},00$; le $\frac{1}{10}$..	$6,00^{gr}$
Le pot à fleurs.....89,85.....	8,99
	14,99

Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

I. Matière, $14^{gr},99$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,0^{gr}$	
Après.....	23,6	
Différence....	1,4 équivalent à azote.	$0^{gr},00096$

II. Matière, $14^{gr},99$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,0^{cc}$	
Après.....	23,4	
Différence....	1,6 équivalent à azote.	$0^{gr},00112$
		$0^{gr},00208$
Correction pour l'acide oxalique.....		$0^{gr},00126$
Azote dans le $\frac{1}{5}$ du sol.....		$0^{gr},00082$
Dans la totalité du sol.....		$0^{gr},00410$

Résumé de la deuxième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote.....	0,0284
Dans le sol.....	0,0041
Dans la récolte.....	0,0325
Dans la graine pesant 0gr,720.....	0,0322
Durant la culture, gain en azote.....	0,0003

Conclusion. — Il n'y a pas eu une quantité appréciable d'azote fixée pendant la végétation.

Végétation d'un haricot nain pendant trois mois; floraison et production de graines.

Troisième expérience. — Un haricot pesant 0gr,748, et devant contenir 0gr,0335 d'azote, a été planté le 14 mars 1854 dans de la ponce, à laquelle on avait ajouté 0gr,20 de cendres mixtes, et 1 gramme de cendres lavées.

Le 12 juin, les feuilles primordiales sont grandes et charnues, on compte six feuilles normales dont la couleur est aussi foncée que celle des feuilles des haricots du jardin; les cotylédons sont jaunes.

Le 22 juin, les cotylédons sont flétris; les feuilles séminales presque complétement décolorées; il y a six feuilles normales développées et six jeunes feuilles.

Le 1er juillet, le haricot commence à porter des fleurs. On compte neuf feuilles développées, trois feuilles moyennes et six feuilles naissantes. Depuis la chute des cotylédons et des feuilles primordiales, les feuilles sont devenues pâles. La plante porte huit fleurs, dont deux sont épanouies.

Le 15 juillet, il y deux gousses ayant chacune 3 centimètres de long; les feuilles, depuis la floraison, sont encore devenues plus pâles, plusieurs sont tombées; il reste neuf feuilles normales et douze petites.

Le 24 juillet, une des deux gousses a pris un développement remarquable; l'autre, qui n'avait fait presque aucun

progrès vient de se détacher. Les feuilles continuent à perdre leur couleur verte et à tomber à mesure que la gousse grossit.

Le 12 août, on ne voit plus apparaître de nouvelles feuilles; la gousse, qui était d'un beau vert le 24 juillet, est devenue jaune.

Le 17 août, la maturité de la gousse paraît achevée, la plante est extraite de l'appareil; la tige, qui est la seule partie qui ait conservé une couleur verte, a 28 centimètres de hauteur; son diamètre, pris à la base, est de 6 millimètres.

La gousse avait 6 centimètres de longueur et 7 millimètres de largeur; on en a retiré 2 haricots blancs parfaitement conformés, mais très-petits, puisque les deux n'ont pesé que 6 centigrammes; les cavités qu'ils occupaient dans la gousse étaient assez grandes pour contenir des graines beaucoup plus fortes, car avant de les sortir, à en juger par les renflements, je croyais trouver des haricots gros comme des pois.

Pendant cette troisième expérience, l'appareil a reçu 54000 litres d'air.

La plante séchée a pesé $2^{gr},847$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — Dans la crainte de compromettre le résultat d'une expérience qui présentait d'autant plus d'intérêt que la plante avait donné non-seulement des fleurs, mais des graines complétement mûres, la récolte a été analysée en deux opérations.

Dix centimètres cubes d'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

1. Matière, $1^{gr},4235$. Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	30,7		
Après.....	24,7		
Différence....	6,0	équivalent à azote.	$0^{gr},01710$

II. Matière, $1^{gr},4235$. Titre de l'acide :

Avant.....	30,6 cc		
Après.....	24,8		
Différence....	5,8	équivalent à azote.	$0^{gr},01658$
			$0^{gr},03368$
Correction pour l'acide oxalique.....			$0^{gr},00063$ (1)
Dans la plante récoltée, azote.....			$0^{gr},03305$

Dosage de l'azote dans le sol.

Ponce-sol, sèche, pesait $125^{gr},48$; le $\frac{1}{10}$.	12,55 gr
Pot à fleurs, pesait $146^{gr},44$.....	14,64
	27,19

Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

I. Matière, $27^{gr},19$. Titre de l'acide :

Avant.....	25,0 cc		
Après.....	24,0		
Différence....	1,0	équivalent à azote.	$0^{gr},00070$

II. Matière, $27^{gr},19$. Titre de l'acide :

Avant.....	25,0 cc		
Après.....	23,9		
Différence....	1,1	équivalent à azote.	$0^{gr},00077$
			$0^{gr},00147$
Correction pour l'acide oxalique.....			$0^{gr},00126$
Azote dans le $\frac{1}{5}$ du sol.....			$0^{gr},00021$
Dans la totalité du sol.....			$0^{gr},00105$

(1) Ici j'applique une fois seulement la correction pour l'erreur due à l'impureté de l'acide oxalique. La correction n'ayant pas, comme je l'ai dit, été appliquée au dosage de l'azote de la graine.

Résumé de la troisième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote.....	0,0330
Dans le sol.....	0,0011
Dans la récolte.....	0,0341
Dans la graine.....	0,0335
Durant la culture, gain en azote...	0,0006

Conclusion. — Il n'y a pas eu une quantité appréciable d'azote fixée pendant la végétation.

Végétation d'un haricot nain pendant trois mois et demi.

Quatrième expérience. — Un haricot pesant $0^{gr},755$ et devant contenir $0^{gr},0339$ d'azote a été mis le 10 mai 1854 dans de la ponce renfermant $0^{gr},5$ de cendres mixtes et 1 gramme de cendres lavées.

12 juin. Les feuilles primordiales sont très-longues et très-épaisses; il y a seulement deux feuilles normales; les cotylédons sont déjà d'un vert pâle.

22 juin. Les cotylédons sont flétris; les feuilles primordiales commencent à devenir jaunes.

1er juillet. Les cotylédons et les feuilles primordiales sont détachés, on voit des fleurs; on compte onze feuilles bien développées et d'un beau vert.

7 juillet. Les feuilles placées vers la partie inférieure de la tige sont jaunes et pendantes, elles se sont flétries à mesure que de nouvelles feuilles apparaissaient, on les enlève; il reste neuf feuilles développées et trois feuilles naissantes; toutes ces feuilles sont moins foncées en couleur que celles des haricots du jardin; les plus anciennes sont les plus pâles. La plante porte huit belles fleurs, dont deux sont épanouies.

15 juillet. La couleur verte des feuilles perd tous les jours de son intensité. Il y a sur le plant douze feuilles développées et trois feuilles naissantes d'un beau vert; les trois feuilles les plus anciennes sont presque entièrement

décolorées. Il y a quatre gousses, longues de 2 à 3 centimètres.

22 juillet. Plusieurs feuilles sont tombées depuis le 15; cependant il y a toujours douze feuilles, parce que de nouvelles feuilles ont remplacé celles qui se sont détachées; une des gousses a pris beaucoup de développement.

30 juillet. Il ne reste plus que six feuilles. Les gousses sont d'un vert assez vif. Depuis quelques jours on ne voit plus sortir de jeunes feuilles, mais, chose singulière, on remarque une nouvelle fleur.

10 août. De la nouvelle fleur il est surgi une gousse qui a déjà 3 centimètres.

13 août. Il a encore paru une fleur.

22 août. Il reste deux gousses adhérentes; l'une est mûre; l'autre, provenant d'une des dernières fleurs, est verte et d'une couleur foncée. Celle qui est mûre a 6 centimètres; on en a retiré un très-petit haricot blanc bien formé, qui, après avoir été exposé au soleil, a pesé 4 centigrammes.

La tige, presque dégarnie de feuilles, était d'un vert pâle; elle avait 30 centimètres de hauteur. La plante a été mise à l'étuve.

Pendant la quatrième expérience, il est passé 58000 litres d'air

La récolte sèche a pesé $2^{gr},24$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — La récolte a été analysée en deux opérations.

Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

I. Matière, $1^{gr},12$. Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	30,7		
Après.....	25,8		
Différence....	4,9	équivalent à azote.	$0^{gr},01396$

II. Matière, 1,12. Titre de l'acide :

Avant.....	30,7 cc		
Après.....	25,5		
Différence....	5,2	équivalent à azote.	0gr,01482
			0gr,02878
Correction.....			0gr,00063
Dans la plante récoltée, azote.....			0gr,02815

Dosage de l'azote dans le sol.

Ponce-sol sèche..	128gr,00 ; le $\frac{1}{10}$..		12,80 gr
Pot à fleurs.....	132gr,50		13,25
			26,05

Acide normal décime équivalent à 0gr,0175 d'azote.

I. Matière, 26gr,05. Titre de l'acide :

Avant.....	25,1 cc		
Après.....	23,4		
Différence....	1,7	équivalent à azote.	0gr,00118

II. Matière, 26gr,05. Titre de l'acide :

Avant.....	25,1 cc		
Après.....	23,6		
Différence....	1,5	équivalent à azote.	0gr,00105
			0gr,00223
Correction.....			0gr,00126
Dans le $\frac{1}{5}$ du sol, azote.....			0gr,00097
Dans la totalité du sol.....			0gr,00485

Résumé de la quatrième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote.....	0,0281
Dans le sol.....	0,0048
Dans la récolte.....	0,0329
Dans la graine.....	0,0339
Durant la culture, perte en azote...	0,0010

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Végétation de deux haricots nains pendant trois mois et une semaine.

Cinquième expérience. — Deux haricots pesant $1^{gr},510$ et devant contenir $0^{gr},0676$ d'azote ont été plantés le 12 mai 1854 dans de la ponce renfermant $0^{gr},3$ de cendres mixtes et 3 grammes de cendres lavées.

Le 12 juin, il y a des feuilles normales.

Le 1er juillet, les deux plants sont couverts de feuilles; ils ont perdu leurs cotylédons et leurs feuilles primordiales.

17 juillet. Plusieurs des feuilles de la partie inférieure des tiges sont tombées; celles qui restent adhérentes, et on en compte vingt-six, sont moins colorées que les feuilles des haricots du jardin; les plants portent treize fleurs.

25 juillet. Les plants ont quatre gousses d'un vert foncé qui forme un contraste avec le vert très-pâle des feuilles.

10 août. Deux gousses seulement ont pris du développement; elles ont des renflements qui indiquent qu'elles renferment des graines.

19 août. Les deux gousses sont mûres. Une autre gousse peu avancée a conservé sa couleur verte, c'est un *haricot vert*, long de 35 millimètres. Les feuilles sont presque entièrement décolorées, particulièrement vers le bas de la tige; c'est au reste ce qui arrive dans la culture normale, avec cette différence que la décoloration est moins prononcée. Les deux gousses mûres ont été exposées au soleil; le reste de la plante a été mis à l'étuve.

Des gousses, on a retiré trois haricots blancs parfaitement constitués, en tout semblables, à la grosseur près, à la semence qui les avait produits; ils ont pesé 7 centigrammes; la récolte sèche, $5^{gr},15$.

Pendant la cinquième expérience, l'appareil a été traversé par 55 500 litres d'air.

Dosage de l'azote dans les deux plantes récoltées. — On a fait deux opérations.

Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

I. Matière, $2^{gr},575$. Titre de l'acide :

Avant... ...	30,7 cc	
Après.....	18,7	
Différence....	12,0 équivalent à azote	$0^{gr},03127$

II. Matière, $2^{gr},575$. Titre de l'acide :

Avant.....	30,7 cc	
Après.....	20,8	
	9,9 équivalent à azote	$0^{gr},02822$
		$0^{gr},05949$
Correction.....		$0^{gr},00063$
Dans la récolte, azote		$0^{gr},05885$

Dosage de l'azote dans le sol.

Ponce-sol sèche..	$126^{gr},50$; le $\frac{1}{10}$..	12,65 gr
Pot à fleurs.....	$139^{gr},75$	13,98
		26,63

Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

I. Matière, $26^{gr},63$. Titre de l'acide :

Avant.....	25,0 cc	
Après.....	22,8	
Différence....	2,2 équivalent à azote	$0^{gr},00154$

II. Matière, $26^{gr},63$. Titre de l'acide :

Avant.....	25,0 cc	
Après.....	23,2	
Différence....	1,8 équivalent à azote	$0^{gr},00126$
		$0^{gr},00280$
Correction.....		$0^{gr},00126$
Dans le $\frac{1}{5}$ du sol, azote		$0^{gr},00154$
Dans la totalité du sol.....		$0^{gr},00770$

Résumé de la cinquième expérience.

	gr
Dans les plantes récoltées, azote....	0,0589
Dans le sol.....	0,0077
Dans la récolte...	0,0666
Dans les graines.....	0,0676
Durant la culture, perte en azote....	0,0010

Conclusion. — Il n'y a pas eu d'azote fixé pendant la végétation.

Dans mon premier Mémoire j'ai rapporté une expérience faite sur le lupin, dans une atmosphère confinée, qui établirait, autant que peut le faire une seule observation, qu'un engrais ajouté au sol ne détermine pas l'assimilation du gaz azote de l'air. Dans le programme que je m'étais tracé, je devais répéter cette expérience sur une plante vivant dans une atmosphère renouvelée. Cette recherche a été l'objet des observations dont je vais présenter les résultats.

Végétation du lupin pendant un mois et trois semaines.

Sixième expérience. — Le 28 juin 1854, dans de la ponce calcinée à laquelle on avait ajouté $0^{gr},05$ de cendres mixtes et 1 gramme de cendres lavées, on a planté un lupin pesant $0^{gr},310$, devant contenir azote..... $0^{gr},0180$

Comme engrais, un lupin dont on avait détruit la faculté germinatrice, pesant $0^{gr},300$, devant contenir, azote..... $0^{gr},0175$

$0^{gr},0355$

Le 18 août, la plante était très-belle; elle portait neuf feuilles d'un vert un peu moins foncé que le vert des feuilles des lupins du jardin; comme le lupin se trouvait dans toute sa vigueur, on a terminé l'expérience, parce que je voulais savoir si pendant une végétation dont la durée ne dépassait pas deux mois, la plante avait déjà emprunté de l'azote

à l'engrais qu'on avait mis à sa disposition. La récolte, séchée à l'étuve, a pesé $1^{gr},73$.

Durant la sixième expérience, il est passé dans l'appareil 30 500 litres d'air.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Matière, $1^{gr},73$. Titre de l'acide :

Avant.....	$30,7^{cc}$		
Après.....	20,1		
Différence....	10,6	équivalent à azote	$0^{gr},0302$

Dosage de l'azote dans le sol.

Ponce-sol sèche.....	$67^{gr},7$; le $\frac{1}{10}$		$6^{gr},77$
Pot à fleurs...	$93^{gr},8$		9,38
			16,15

Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

I. Matière, $16^{gr},15$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,0^{cc}$		
Après.....	23,5		
Différence....	1,5	équivalent à azote	$0^{gr},00106$

II. Matière, $16^{gr},15$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,0^{cc}$		
Après.....	23,8		
Différence....	1,2	équivalent à azote	$0^{gr},00084$
			$0^{gr},00190$
Correction.....			$0^{gr},00126$
Dans le $\frac{1}{5}$ du sol, azote..... ..			$0^{gr},00064$
Dans la totalité du sol..... ..			$0^{gr},00320$

Si l'on compare le lupin récolté à la graine d'où il est

sorti, on trouvera que pendant sa végétation il a acquis une assez forte proportion d'azote; ainsi :

La plante a renfermé, azote	$0^{gr},0302$
Dans la graine, il y avait	$0^{gr},0180$
Gain en azote	$0^{gr},0122$

La plante avait donc acquis une quantité d'azote à peu près égale à celle que contenait la semence. Mais, si l'on tient compte de la constitution de la graine morte de lupin enfouie dans le sol, on voit que l'azote acquis provient évidemment de l'engrais.

Résumé de la sixième expérience.

Dans la plante récoltée, azote		$0^{gr},0302$
Dans le sol		$0^{gr},0032$
		$0^{gr},0334$
Dans la graine plantée, azote...	$0^{gr},0180$	
Dans la graine mise comme engrais	$0^{gr},0175$	
	$0^{gr},0355$	$0^{gr},0355$
Durant la végétation, perte en azote		$0^{gr},0021$

Conclusion. — La graine morte, en agissant comme engrais, n'a pas déterminé l'assimilation de l'azote de l'air pendant la végétation du lupin.

Végétation du cresson alénois pendant deux mois et quatorze jours.

Septième expérience. — Le 2 juillet, dans du sable calciné auquel on avait ajouté $0^{gr},05$ de cendres mixtes et 1 gramme de cendres lavées, on a semé quarante-deux graines de cresson pesant $0^{gr},1$.

Le 18 juillet, on voit déjà des feuilles normales. Le 6 août, la floraison commence, les tiges sont très-grêles, mais elles se tiennent droites. On compte seulement trente plants; douze des graines semées n'ayant pas levé, chacun des plants porte une ou deux fleurs.

3 septembre. Il y a une graine bien formée, mais très-petite, sur chaque plant.

Le 16 septembre, les graines étant complétement mûres, les plants sont réunis aux feuilles primordiales qu'on avait recuillies avec soin. Après dessiccation, ils ont pesé $0^{gr},533$.

Dosage de l'azote dans les graines, dans la récolte et dans le sol. — Ayant à opérer sur d'aussi faibles quantités de matières, j'ai dû naturellement, pour les dosages, employer l'acide normal décime, dont 10 centimètres cubes équivalent à $0^{gr},175$ d'azote.

Dosage de l'azote dans les graines. — Quarante-deux graines pesant $0^{gr},1$.

Titre de l'acide :

	gr		
Avant.....	25,3		
Après.....	17,8		
Différence....	7,5	équivalent à azote	$0^{gr},00519$
Correction pour l'acide oxalique.....			$0^{gr},00063$
Dans la graine semée, azote.....			$0^{gr},00456$

Dosage de l'azote dans la récolte. — Matière $0^{gr},533$.

Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	25,3		
Après.....	19,8		
Différence....	5,5	équivalent à azote	$0^{gr},00380$
Correction de l'acide oxalique.....			$0^{gr},00063$
			$0^{gr},00317$

Dosage de l'azote dans le sol.

Poids du sable	$153^{gr},90$; le $\frac{1}{10}$		$15^{gr},39$
Poids du vase.....	$129^{gr},25$		$12^{gr},92$
			$28^{gr},31$

I. Matière $28^{gr},31$. Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	25,3		
Après.....	24,2		
Différence....	1,1	équivalent à azote	$0^{gr},00076$

II. Matière $28^{gr},31$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25^{cc},3$	
Après.....	24,0	
Différence....	1,3 équivalent à azote	$0^{gr},00090$
		$0^{gr},00166$
Correction pour l'acide oxalique.....		$0^{gr},00126$
Dans le $\frac{1}{5}$ du sol, azote.....		$0^{gr},00040$
Dans la totalité du sol		$0^{gr},00200$

Résumé de la septième expérience.

Dans les plants récoltés, azote.....	$0^{gr},0032$
Dans le sol.....	$0^{gr},0020$
	$0^{gr},0052$
Dans les 42 graines semées	$0^{gr},0046$
Durant la culture, gain en azote	$0^{gr},0006$

Conclusion. — Il n'y a pas eu une quantité appréciable d'azote fixée pendant la végétation.

En considérant l'ensemble des résultats précédents comme une seule expérience, on a

NUMÉROS des expériences.	GRAINES semées.	POIDS des graines.	AZOTE dans les graines.	POIDS des récoltes sèches.	AZOTE dans les récoltes	POIDS du sol.	AZOTE dans le sol.
		gr	gr	gr	gr	gr	gr
1re et 6e...	Lupins...	0,947	0,0551	3,87	0,0472	23,72	0,005
2e, 3e, 4e, 5e	Haricots.	3,733	0,1672	12,24	0,1486	948,60	0,018
7e.....	Cresson..	0,100	0,0046	0,53	0,0032	283,10	0,002
Totaux.....		4,780	0,2269	16,64	0,1990	1255,42	0,025

Résumé.

	gr
Dans les récoltes, azote	0,199
Dans le sol.....	0,025
	0,224
Dans les graines, azote.	0,227
Perte en azote.....	0,003

TROISIÈME PARTIE.

Végétation à l'air libre, à l'abri de la pluie.

Dans cette troisième série d'observations, rien n'a été changé aux dispositions adoptées dans les recherches précédentes, en ce qui concernait le sol, les cendres et l'eau ; les plantes se sont développées dans de la pierre ponce ou dans du sable calciné au rouge ; les cendres avaient été préparées de manière à les avoir à peu près exemptes de charbon, et, en tous cas, eu égard à la quantité qu'on faisait intervenir, les traces de substance azotée qu'elles pouvaient encore retenir ne devaient exercer aucune influence ; l'eau distillée était aussi pure qu'il est possible de l'obtenir. Les pots à fleurs ont été placés dans une cage *c*, une sorte de lanterne vitrée, *fig.* 3, de forme hexagonale, et recouverte par une toiture, un châssis en fonte portant des vitres, et formant une pyramide tronquée. La cage repose sur une table en marbre au moyen de quatre supports en liége *s*, *s*, *s*, *s*, de $\frac{1}{2}$ centimètre d'épaisseur ; de même, la toiture est supportée par quatre petits morceaux de liége de 1 centimètre d'épaisseur *s'*, *s'*, *s'*, *s'*, reposant sur le périmètre de la cage. Les espaces qui séparent la base du toit du périmètre supérieur, et la table de marbre du périmètre inférieur de la cage, suffisent amplement à la circulation de l'air, car, pour peu que le vent se fasse sentir, les feuilles sont agitées sans qu'il y ait à craindre que celles qui se détacheraient soient entraînées au dehors. La toiture, qui par son poids donne de la stabilité au système, met les plantes à l'abri de la pluie. Pendant la nuit et même le jour, quand il pleut et que l'air est très-agité, on enlève les supports en liége *s'*, afin de mieux clore la cage.

Il est extrêmement probable que dans le voisinage immédiat du sol l'air contient plus d'ammoniaque qu'à une certaine élévation. Une observation intéressante, due à M. Lassaigne, semble même mettre le fait hors de doute, puisque

en exposant pendant quelques jours, à une petite distance de la terre d'un jardin, un entonnoir mouillé avec de l'acide chlorhydrique, on voit le verre se couvrir de cristaux de sel ammoniac. J'ajouterai que, d'après les recherches que j'ai exécutées avec M. Lévy, l'atmosphère confinée dans les pores d'un sol arable fumé renfermait des quantités dosables d'ammoniaque, bien qu'on n'opérât que sur 50 à 60 litres d'air seulement (1).

Afin de soustraire les plantes à l'influence de ces vapeurs ammoniacales émanant de la terre, j'ai établi l'appareil qui les abritait sur un balcon élevé de 10 mètres au-dessus du sol d'un jardin.

Végétation d'un haricot nain pendant trois mois et demi, à l'air libre.

Première expérience. — Le 27 juin 1851, on a mis dans un sol ponce préparé avec de la cendre de fumier, un haricot nain du poids de $0^{gr},780$, dans lequel il devait y avoir $0^{gr},0349$ d'azote. La végétation a passé, à très peu près, par toutes les phases qu'on a signalées dans l'expérience qu'à la la même époque on avait disposée dans l'air confiné (2). Il y eut cependant cette différence essentielle, que la plante venue à l'air libre porta de belles fleurs et une gousse dans laquelle il se trouvait une graine incomplétement développée. On mit fin à l'expérience le 12 octobre, parce que les feuilles qui tombaient n'étaient plus remplacées, et que la plante n'en avait plus que trois fixées vers le sommet de la tige. La hauteur du haricot était de 23 centimètres; après la dessiccation, il a pesé $2^{gr},17$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — On a analysé la totalité de la récolte. L'acide normal équivalait à $0^{gr},0875$ d'azote.

(1) *Mémoires de Chimie agricole et de Physiologie*, page 335.

(2) Voyez dans le Mémoire précédent la première expérience de la première série.

Titre de l'acide :

	cc	
Avant.....	32,1	
Après	20,3	
Différence....	11,8	équivalent à azote 0gr,0321

Dosage de l'azote dans le sol. — Acide normal équivalent à 0gr,0875 d'azote. La ponce et le petit creuset qui la contenait ont pesé, secs, 85 grammes. Matière, 31gr,7.

Titre de l'acide :

	cc	
Avant.....	32,0	
Après.....	31,2	
Différence....	0,8	équivalent à azote 0gr,0022
Pour 53gr,3 de matière restant.....		0gr,0037
Azote dans le sol.....		0gr,0059

Résumé de la première expérience.

Dans la plante récoltée, azote.....	0gr,0321
Dans le sol.....	0gr,0059
Dans la récolte...	0gr,0380
Dans la graine.	0gr,0349
Durant la culture, gain en azote.....	0gr,0031

Végétation d'un haricot flageolet pendant trois mois, à l'air libre.

Deuxième expérience. — Le 10 mai 1852, on a mis dans de la ponce préparée, renfermant de la cendre de fumier, un haricot flageolet pesant 0gr,537, devant contenir 0gr,0213 d'azote. Ce haricot avait été pris parmi ceux dans lesquels les analyses avaient indiqué, pour 100, 3gr,97 d'azote (1).

4 juillet. La plante porte six belles fleurs.

11 juillet. Les fleurs se sont détachées sans laisser de gousses; les feuilles pour la plupart sont tombées depuis la

(1) Voir à la deuxième série du précédent Mémoire.

floraison ; on en compte encore six adhérentes, mais elles sont pâles.

22 juillet. Depuis le 11 deux grandes feuilles se sont détachées. On voit poindre trois nouvelles fleurs.

12 août. De cette seconde floraison il est résulté une gousse d'un beau vert, longue de 8 millimètres. Il reste sur la plante sept feuilles de moyenne grandeur.

La tige a 24 centimètres de hauteur ; son diamètre, à la base, est de 5 millimètres.

Les feuilles moyennes ont une surface de 8 centimètres carrés.

La plante desséchée à l'étuve a pesé $2^{gr},11$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — L'analyse a été faite sur la totalité de la récolte ; acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	$33,4^{cc}$	
Après.....	26,3	
Différence....	7,1 équivalent à azote	$0^{gr},0186$

Dosage de l'azote dans le sol. — Acide normal équivalent à $0^{gr}0875$ d'azote. Ponce-sol et creuset-pot pesaient 144 grammes.

Matière, 36 grammes. Titre de l'acide :

Avant.....	$33,4^{cc}$	
Après.....	22,9	
Différence...	0,5 équivalent à azote	$0^{gr},0013$
Pour les 108 grammes de matière restant..		$0^{gr},0039$
Dans le sol, azote.....		$0^{gr},0052$

Résumé de la deuxième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote....	0,0186
Dans le sol.....	0,0052
Dans la récolte.....	0,0238
Dans la graine.....	0,0213
Durant la culture, gain en azote..	0,0025

Végétation de l'avoine pendant trois mois et demi, à l'air libre.

Troisième expérience. — Quatre graines d'avoine pesant $0^{gr},151$, et dans lesquelles il devait y avoir $0^{gr},0031$ d'azote (1), ont été mis, le 20 mai 1852, dans de la ponce à laquelle on avait ajouté de la cendre de fumier.

28 juin. Les plants sont très-beaux; sur chacun d'eux il y a trois feuilles vertes et une feuille d'un brun violet; les tiges sont grêles.

8 juillet. Les tiges restent grêles, mais très-rigides; à mesure que des feuilles jaunissent vers le bas, il en surgit de nouvelles vers le haut.

17 juillet. Les quatre plants ont cinq fleurs. Les tiges ne fléchissent pas; les feuilles devenues jaunes restent adhérentes.

1er septembre. Depuis trois semaines il est survenu des jets latéraux à trois des plants. Les tiges et les feuilles, à l'exception des jets latéraux, sont jaunes; les graines sont mûres. Le plant A porte six feuilles et un jet latéral; le plant B neuf feuilles et un jet latéral; le plant C huit feuilles et un jet; le plan D quatre feuilles. Les tiges ont un à deux millimètres de diamètre, elles sont restées très-droites. Les cinq graines sont mûres, bien conformées, mais très-petites; séchées au soleil, les cinq ont pesé 2 centigrammes, et la récolte séchée à l'étuve, $0^{gr},67$.

Dosage de l'azote dans les plantes et les graines récoltées. — On a fait usage d'un acide normal décime équivalent à $0^{gr},02917$ d'azote. On a opéré sur la totalité de la récolte. Titre de l'acide :

Avant.....	$34^{cc},7$	
Après.....	31,0	
Différence....	3,7	équivalent à azote $0^{gr},0031$

(1) Voir la première série du précédent Mémoire, deuxième expérience.

Dosage de l'azote dans le sol. — Même acide normal; on opère sur la totalité de la pierre ponce, pesant 30 grammes.

Titre de l'acide :

	cc	
Avant.... ..	34,7	
Après.....	33,5	
Différence....	1,2	équivalent à azote $0^{gr},0010$

Résumé de la troisième expérience.

Dans les plantes récoltées, azote...	$0^{gr},0031$
Dans le sol.....	$0^{gr},0010$
Dans la récolte.....	$0^{gr},0041$
Dans les graines.....	$0^{gr},0031$
Durant la culture, gain en azote..	$0^{gr},0010$

Végétation d'un lupin pendant trois mois, à l'air libre.

Quatrième expérience. — Un lupin blanc, pesant $0^{gr},368$, devant contenir $0^{gr},214$ d'azote (1) a été mis, le 18 mai 1853, dans un sol ponce auquel on avait ajouté de la cendre de fumier.

7 juillet. La végétation est remarquablement belle.

11 juillet. Les cotylédons prennent une couleur jaune.

6 août. Les cotylédons sont détachés; la plante a perdu des feuilles qui ont été remplacées par des feuilles nouvelles.

22 août. — Depuis le 6 les feuilles ont pris une teinte pâle. La plante porte onze feuilles, dont les pétioles ont 7 à 8 centimètres; après dessiccation elle a pesé $1^{gr},585$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — Acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

(1) Les graines de lupins renfermaient, pour 100, azote 5,8 . Voir les analyses rapportées dans le précédent Mémoire.

Matière, $1^{gr},585$. Titre de l'acide :

	cc
Avant.....	32,5
Après.....	24,9
Différence....	7,6 équivalent à azote $0^{gr},0205$

Dosage de l'azote dans le sol. — Acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d' d'azote ; ponce-sol, $38^{gr},64$.

		gr
I.	Matière.....	12,88
II.	Matière.....	12,88
III.	Matière.....	12,88
		38,64

Titre de l'acide :

	cc
Avant.....	33,0
Après.....	30,7
Différence....	2,3 équivalent à azote $0^{gr},0030$

Creuset-pot, $138^{gr},5$. Acide normal équivalent à azote $0^{gr},04375$.

		gr
I.	Matière.....	27,7
II.	Matière.....	27,7
III.	Matière.....	27,7
IV.	Matière.....	27,7
V.	Matière.....	27,7
		138,5

Titre de l'acide :

	cc
Avant.....	33,0
Après.....	31,4
Différence....	1,6 équivalent à azote $0^{gr},0021$

Résumé de la quatrième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote.....	0,0205
Dans le sol.....	0,0030
Dans le vase.....	0,0021
Dans la récolte.....	0,0256
Dans la graine.....	0,0214
Durant la culture, gain en azote.....	0,0042

Végétation du froment pendant trois mois et demi, à l'air libre.

Cinquième expérience. — Le 18 mai 1853, on a mis cinq graines de froment pesant $0^{gr},293$, dans un sol-ponce auquel on avait ajouté de la cendre de fumier.

12 juin. Les plants ont 14 centimètres de hauteur, les tiges se tiennent droites, mais quelques-unes des feuilles commencent à devenir jaunes vers leur base.

18 juin. Chaque plant a une feuille entièrement jaune.

25 juin. Le nombre des feuilles jaunes augmente à mesure qu'il surgit de nouvelles pousses.

9 juillet. Les tiges, quoique grêles, continuent à se tenir droites; les feuilles jaunes et sèches sont plus nombreuses. En général, il y a toujours trois belles feuilles vertes sur chacun des plants, car lorsqu'une nouvelle feuille se développe, on voit jaunir peu à peu une ancienne feuille; l'altération se propage de la base vers la pointe.

29 août. Il ne reste plus que quatre plants vivants, l'un des cinq est mort il y a quelques jours. Chaque tige porte onze feuilles tant sèches que vertes; toutes les feuilles desséchées sont restées adhérentes aux tiges.

La hauteur des plants varie entre 20 et 25 centimètres.

Les plants, desséchés à l'étuve, ont pesé $0^{gr},90$.

Dosage de l'azote dans la graine de froment. — Acide normal décime équivalent à azote, $0^{gr},004375$.

Les cinq graines de froment pesaient $0^{gr},293$.

On emploie deux pipettes de l'acide normal.

Titre d'une pipette d'acide :

Avant.....	$32^{cc},6$	
Après.....	$17,6$	
Différence....	$15,0$ équivalent à azote	$0^{gr},0020$
Pour la première pipette d'acide		$0^{gr},0044$
Dans les graines de froment, azote.....		$0^{gr},0064$

Dosage de l'azote dans les plantes récoltées. — Même acide normal dont on emploie deux pipettes.

Matière, $0^{gr},90$. Titre d'une pipette d'acide :

Avant.....	$32^{cc},6$	
Après	$23,6$	
Différence....	$9,0$ équivalent à azote	$0^{gr},0012$
Pour la première pipette d'acide.....		$0^{gr},0044$
Dans les plantes récoltées, azote.....		$0^{gr},0056$

Dosage de l'azote dans le sol. — Acide normal décime équivalent à azote, $0^{gr},004375$.

La ponce-sol séchée pesait $37^{gr},35$. Opéré sur la totalité. Titre de l'acide :

Avant.....	$32^{cc},0$	
Après.....	$21,6$	
Différence....	$10,4$ équivalent à azote	$0^{gr},0014$

Le creuset-pot pesait 140 grammes. Même acide normal.

I.	Matière.....	28^{gr}
II.	Matière.....	28
III.	Matière.....	28
		84

Titre de l'acide :

Avant.....	$32^{cc},0$	
Après.....	$29,4$	
Différence....	$2,6$ équivalent à azote	$0^{gr},0004$
Pour les 56 grammes de matière restant..		$0^{gr},0001$
Azote dans le creuset-pot.....		$0^{gr},0005$

Résumé de la cinquième expérience.

Dans les plantes récoltées, azote.....	$0^{gr},0056$
Dans le sol.....	$0^{gr},0014$
Dans le creuset-pot.....	$0^{gr},0005$
Dans la récolte.....	$0^{gr},0075$
Dans les graines.....	$0^{gr},0064$
Durant la culture, gain en azote.....	$0^{gr},0011$

Végétation d'un lupin pendant deux mois et trois semaines, à l'air libre.

Sixième expérience. — Un lupin pesant $0^{gr},341$, devant contenir $0^{gr},0199$ d'azote, a été planté le 15 mai 1854 dans de la ponce renfermant $0^{gr},1$ de cendres mixtes et 2 grammes de cendres lavées. On a arrosé avec de l'eau chargée de gaz acide carbonique.

22 juin. La plante a six feuilles presque aussi colorées que celles des lupins du jardin; les cotylédons sont verts et charnus.

15 juillet. La plante porte douze feuilles; les cotylédons commencent à prendre une teinte jaune.

23 juillet. Le lupin a treize feuilles, dont quelques-unes sont presque décolorées. Les cotylédons sont flétris. Un lupin semé le 15 mai dans de la terre de jardin a vingt-cinq feuilles d'un beau vert; les cotylédons de cette plante sont encore très-charnus.

7 août. Les feuilles inférieures perdent leur couleur et tombent. Il n'en reste plus que dix. Néanmoins la plante est vigoureuse, elle a 17 centimètres de hauteur. On arrête la végétation.

Desséché, le lupin a pesé $1^{gr},96$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — L'analyse est faite sur la totalité, en une seule opération.

Acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	$30^{cc},8$	
Après.....	$24,5$	
Différence....	$6,3$ équivalent à azote	$0^{gr},0179$

Dosage de l'azote du sol.

Ponce-sol....	$56^{gr},60$; le $\frac{1}{10}$	$5^{gr},66$
Pot à fleurs...	$79^{gr},70$	$7,97$
		$13,63$

Acide décime normal équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

I. Matière, $13^{gr},63$. Titre de l'acide :

Avant	$25^{cc},0$	
Après.....	23,5	
Différence....	1,5 équivalent à azote	$0^{gr},00106$

II. Matière, 13,63. Titre de l'acide :

Avant..	$25^{cc},0$	
Après.....	23,3	
	1,7 équivalent à azote	$0^{gr},00119$
		$0^{gr},00225$
Correction pour l'acide oxalique.....		$0^{gr},00126$
Azote dans le $\frac{1}{5}$ du sol.....		$0^{gr},00099$
Dans la totalité du sol		$0^{gr},00493$

Résumé de la sixième expérience.

Dans la plante récoltée, azote.....	$0^{gr},0179$
Dans le sol.....	$0^{gr},0050$
Dans la récolte	$0^{gr},0229$
Dans la graine.....	$0^{gr},0199$
Durant la culture, gain en azote.....	$0^{gr},0030$

Végétation du lupin pendant deux mois, à l'air libre.

Septième expérience. — Deux lupins, pesant ensemble $0^{gr},630$, devant contenir $0^{gr},0367$ d'azote, ont été placés le 30 juin 1854 dans de la ponce qui avait reçu 2 grammes de cendres lavées. La plante a été arrosée avec de l'eau chargée d'acide carbonique.

24 juillet. Les lupins ont chacun cinq feuilles et de forts bourgeons feuillus; les cotylédons sont d'un vert foncé, mais les feuilles sont moins colorées que celles des lupins du jardin.

5 septembre. Chaque lupin porte huit feuilles. Les cotylédons sont flétris et décolorés. Quelques feuilles sont assez pâles. Les plantes ont 11 centimètres de hauteur.

Les folioles ont 22 millimètres de longueur, 18 millimètres de largeur; celles des lupins du jardin, 42 millimètres de longueur et 20 millimètres de largeur.

Les plantes desséchées ont pesé $2^{gr},18$.

Dosage de l'azote dans les plantes récoltées. — Acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote. La totalité de la récolte a été analysée en une seule opération.

Titre de l'acide :

Avant	$30,8^{cc}$	
Après.....	19,6	
Différence....	11,2 équivalent à azote	$0^{gr},0318$

Dosage de l'azote dans le sol. — Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

Ponce-sol	$69^{gr},60$; le $\frac{1}{10}$	$6^{gr},96$
Pot à fleurs...	$80^{gr},05$	8,00
		14,96

I. Matière, $14^{gr},96$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,1^{cc}$	
Après.....	23,3	
Différence....	1,8 équivalent à azote	$0^{gr},00125$

II. Matière, $14^{gr},96$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,1^{cc}$	
Après.....	23,1	
Différence.. .	2,0 équivalent à azote	$0^{gr},00140$
		$0^{gr},00265$
Correction.....		$0^{gr},00126$
Azote : dans le $\frac{1}{5}$ du sol.....		$0^{gr},00139$
dans la totalité du sol.....		$0^{gr},00695$

Résumé de la septième expérience.

Dans les plantes récoltées, azote....	$0^{gr},0318$
Dans le sol.....	$0^{gr},0069$
Dans la récolte.....	$0^{gr},0387$
Dans les graines.....	$0^{gr},0367$
Durant la culture, gain en azote...	$0^{gr},0020$

Végétation d'un haricot nain pendant deux mois et demi, à l'air libre.

Huitième expérience. — Un haricot nain pesant $0^{gr},710$, devant renfermer $0^{gr},0318$ d'azote, a été placé le 14 mai 1854 dans de la ponce calcinée, avec $0^{gr},1$ de cendres mixtes, et 4 grammes de cendres lavées. La plante a été arrosée avec de l'eau chargée d'acide carbonique.

30 mai. Les feuilles primordiales sont développées; elles sont d'un vert foncé.

12 juin. Il y a huit feuilles normales d'un assez beau vert et trois feuilles naissantes.

22 juin. Les cotylédons sont tombés; les feuilles primordiales sont charnues et conservent leur couleur. Il y a six feuilles normales, moins grandes, mais aussi colorées que celles des plantes venues dans le jardin. Je remarque que ce haricot est plus beau que celui qu'on a placé le même jour dans l'appareil à air renouvelé, bien que ce dernier vive dans une atmosphère plus riche en acide carbonique.

4 juillet. Les feuilles primordiales sont tombées. Les feuilles normales, placées à la partie inférieure de la tige, et par conséquent les plus anciennes, sont presque entièrement décolorées. Le 12 juillet, le haricot est en fleurs. 24 juillet. Il y a de nouvelles pousses qui remplacent les feuilles inférieures tombées depuis le 4. La plante porte quatre belles fleurs épanouies; on compte dix-huit feuilles, à l'exception des feuilles inférieures, dont la couleur est très-pâle; la plante est vigoureuse dans son ensemble. La tige a 29 centimètres de hauteur. On met fin à l'expérience. Le haricot, après dessiccation, a pesé $2^{gr},20$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — L'analyse a été faite en une seule opération. Dix centimètres cubes de l'acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	$30^{cc},8$	
Après.....	$20,7$	
Différence....	$10,1$ équivalent à azote	$0^{gr},0287$

Dosage de l'azote dans le sol.

La ponce-sol desséchée a pesé	$70^{gr},50$; le $\frac{1}{10}$...	$7^{gr},05$
Le pot à fleurs.....	$90,00$ —	$9,00$
		$16,05$

Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

I. Matière, $16^{gr},05$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25^{cc},2$	
Après.....	$23,2$	
Différence...	$2,0$ équivalent à azote	$0^{gr},00140$

II. Matière, $16^{gr},05$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25^{cc},2$	
Après.....	$23,6$	
Différence....	$1,6$ équivalent à azote	$0^{gr},00111$
		$0^{gr},00251$
Correction.....		$0^{gr},00126$
Dans le $\frac{1}{8}$ du sol, azote		$0^{gr},00125$
Dans la totalité du sol.....		$0^{gr},00625$

Résumé de la huitième expérience.

Dans la plante récoltée, azote	$0^{gr},0287$
Dans le sol.....	$0,0063$
Dans la récolte.....	$0,0350$
Dans la graine.....	$0,0318$
Durant la culture, gain en azote....	$0,0032$

Végétation du cresson alénois pendant deux mois, à l'air libre.

Neuvième expérience. — Le 15 juillet 1854, $0^{gr},50$ de cresson ont été semés dans du sable calciné, auquel on avait ajouté $0^{gr},1$ de cendres mixtes, et 1 gramme de cendres lavées. La plante a été arrosée avec de l'eau imprégnée d'acide carbonique.

24 juillet. Tous les plants sont pourvus de feuilles primordiales.

30 juillet. Les feuilles normales apparaissent.

6 août. Les feuilles primordiales sont fanées pour la plupart.

18 août. La floraison commence. Les feuilles sont très-petites, si on les compare à celles du cresson semé dans le jardin, le 15 juillet. Les tiges sont extrêmement grêles, cependant elles se maintiennent très-droites.

28 août. Depuis le 18, la floraison a continué sans interruption. Chaque tige porte une ou deux fleurs. Les feuilles restent petites; celles qui sont fixées vers le bas de la tige se flétrissent à mesure qu'il en surgit de nouvelles vers le haut. On remarque une graine.

15 septembre. Le cinquième des plants ont des fruits mûrs; les autres portent des fruits bien formés, mais encore verts. On ne voit plus qu'une fleur.

Bien que les $0^{gr},5$ de graines mises dans le sol continssent deux cent dix individus, il n'y a que cent quarante-cinq plants formés chacun d'une tige unique, au haut de laquelle se trouve un fruit. Presque toutes les feuilles sont tombées; on les a enlévées, autant que possible, à mesure qu'elles se détachaient. Les tiges les plus hautes ne dépassent pas 14 centimètres. La grosseur des fruits mûrs ne diffère pas sensiblement de ceux du cresson du jardin; mais les graines, d'ailleurs bien conformées, sont extrêmement petites.

Les cent quarante-cinq plants, desséchés à l'étuve, aux-

quels on avait réuni les feuilles recueillies dans le cours de l'expérience, ont pesé $2^{gr},225$: c'est un peu moins de 2 centigrammes pour chaque plant, qui cependant portait un fruit renfermant une graine, et dont le chevelu des racines atteignait quelquefois 20 centimètres de longueur; on peut juger par là quelle devait être la délicatesse des tiges et la petitesse des feuilles. Dans la culture normale du cresson, les plants ont de 40 à 42 centimètres de hauteur, et sur chacun d'eux on fait une cueillette de cent vingt-cinq à deux cent cinquante graines.

Dosage de l'azote dans les graines du cresson alénois récolté en 1853. — Acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

$0^{gr},50$ de graines dans l'état où l'on a semé. Il y avait deux cent dix semences. Titre de l'acide :

Avant.....	$30,8^{cc}$	
Après.....	21,7	
Différence....	9,1 équivalent à azote	$0^{gr},0259$

Dosage de l'azote dans les plantes récoltées. — Acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote; matière, $2^{gr},225$. Titre de l'acide :

Avant.....	$30,8^{cc}$	
Après.....	24,1	
Différence....	6,7 équivalent à azote	$0^{gr},0190$

Dosage de l'azote dans le sol. — Acide normal décime équivalent à $0^{gr},0175$ d'azote.

Ponce et sable sec, $153^{gr},90$; le $\frac{1}{10}$.....	$15^{gr},39$
Vase en terre cuite, 129,25;.....	12,92
	28,31

I. Matière, $28^{gr},31$. Titre de l'acide :

Avant.....	$25,3^{cc}$	
Après.....	23,4	
Différence....	1,9 équivalent à azote	$0^{gr},00131$

II. Matière, 28gr,31. Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	25,3		
Après.....	23,0		
Différence....	2,3	équivalent à azote	0gr,0015g
			0gr,00290
Correction.....			0gr,00126
Azote, dans le $\frac{1}{5}$ du sol			0gr,00164
Dans la totalité du sol.....			0gr,00820
Dans les 145 plants récoltés, azote			0gr,01900
Dans la récolte.....			0gr,02720

Si l'on considère que les cent quarante-cinq plants provenaient de cent quarante-cinq graines seulement, on trouve qu'il y a eu une notable quantité d'azote assimilée pendant la culture; en effet :

Dans les cent quarante-cinq graines qui ont produit, il devait y avoir, azote..... 0gr,0178

Dans la récolte, on a trouvé..... 0 , 0272

Azote assimilé..... 0gr,0094

Mais cette assimilation doit être attribuée, en très-grande partie, aux soixante-cinq graines, dont la végétation n'a pas abouti, et qui ont dû agir comme engrais. Aussi, en résumant l'expérience d'une manière générale, on trouve que s'il y a eu assimilation d'azote, elle a été extrêmement faible.

Résumé de la neuvième expérience.

	cc
Dans les plantes récoltées, azote.....	0,0190
Dans le sol.....	0,0082
Dans la récolte.....	0,0272
Dans deux cent dix graines, pesant 0gr,5.	0,0259
Durant la culture, gain en azote.....	0,0013

Ainsi, dans les conditions où les neuf expériences ont été faites, la quantité d'azote acquise par les plantes a toujours

vité réellement faible, que, véritablement, elle resterait comprise dans la limite des erreurs inhérentes à ce genre d'observations, sans cette circonstance, que l'assimilation s'est constamment manifestée; je ne connais effectivement qu'un seul cas de culture à l'air libre, où il y ait eu perte d'azote, et comme on a constaté cette perte sur une plante vigoureuse, qu'il n'y avait d'ailleurs aucune raison pour douter de l'exactitude des analyses, je rapporterai l'expérience dans tous ses détails.

Végétation d'un haricot nain pendant deux mois et demi, à l'air libre.

Dixième expérience. — La plante a été arrosée avec de l'eau chargée d'acide carbonique.

Le 17 mai 1853, une graine pesant $0^{gr},655$, devant contenir $0^{gr},0293$ d'azote, a été mise dans de la pierre ponce renfermant de la cendre de fumier.

9 juillet. La plante porte sept belles fleurs épanouies. On a enlevé, pour les conserver, les cotylédons et les feuilles séminales flétris, qui adhéraient encore à la tige.

20 août. Les fleurs se sont détachées, on les a recueillies et séchées. La plante a quinze feuilles, toutes d'un vert assez foncé, à l'exception d'une seule qui commence à devenir jaune. La tige a 33 centimètres de hauteur. Les feuilles moyennes ont 45 à 50 millimètres de la pointe au pétiole, et 18 à 20 millimètres dans leur plus grande largeur. Comme la plante est dans toute sa vigueur, qu'elle a encore toutes ses feuilles, je mets fin à l'expérience. Desséché à l'étuve, le haricot a pesé $2^{gr},72$.

Dosage de l'azote dans la plante récoltée. — Acide normal équivalent à $0^{gr},0875$ d'azote.

Matière, $2^{gr},72$. Titre de l'acide :

	cc	
Avant.....	32,6	
Après.....	23,9	
Différence....	8.7	équivalent à azote $0^{gr},0233$

Dosage de l'azote du sol. — Acide normal équivalent à $0^{gr},04375$ d'azote. La ponce sèche pesait $30^{gr},60$.

	gr
I. Matière.....	15,30
II. Matière.....	15,30
	30,60

Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	32,3		
Après.....	31,0		
Différence....	1,3	équivalent à azote	$0^{gr},00176$

Dosage de l'azote du creuset-pot. — Même acide normal. Le creuset-pot desséché a pesé $100^{gr},4$.

	gr
I. Matière.....	25,10
II. Matière.....	25,10
	50,20

Titre de l'acide :

	cc		
Avant.....	32,3		
Après.....	31,6		
Différence....	0,7	équivalent à azote	$0^{gr},00095$
Pour les $50^{gr},20$ restant.....			$0^{gr},00095$
Azote dans le creuset-pot.....			$0^{gr},00190$
Dans la ponce.....			$0^{gr},00176$
Dans le sol.....			$0^{gr},00366$

Résumé de la dixième expérience.

	gr
Dans la plante récoltée, azote.....	0,0233
Dans le sol.....	0,0037
Dans la récolte.....	0,0270
Dans la graine.....	0,0293
Durant la culture, perte en azote.....	0,0023

La très-faible quantité d'azote fixée par les plantes végé-

tant à l'air libre provient-elle du carbonate d'ammoniaque ou des corpuscules organisés transportés par l'atmosphère? C'est ce que l'analyse ne saurait dire; car, pour des proportions aussi minimes, c'est à peine si elle établit le fait de l'assimilation en lui-même. Il est possible cependant que les matières organisées tenues en suspension dans l'air aient une certaine influence, du moins dans toutes les expériences exécutées à l'air libre, leur présence s'est révélée par l'apparition d'une substance verte qui, au bout de quelques semaines, s'attachait à la partie inférieure des pots à fleurs, et, assez souvent aussi, à la surface du sol humide, formant çà et là des taches très-superficielles de peu d'étendue. Je n'ai jamais vu cette végétation cryptogamique colorer les vases des appareils dans lesquels les plantes vivaient enfermées, mais je l'ai observée fréquemment en filaments verdâtres, dans l'eau recueillie au commencement d'une pluie, et qu'on avait conservée en flacons; c'est sur ces cryptogames que, tout récemment, M. Bineau a fait une découverte physiologique d'un haut intérêt, en constatant que, sous l'influence solaire, ils absorbent et décomposent les sels ammoniacaux, les azotates dont ils s'assimilent les éléments, et qu'une eau pluviale cesse bientôt d'être ammoniacale quand elle est en contact avec eux (1).

J'ai cherché à évaluer ce que les matières organisées déposées par l'atmosphère avaient pu apporter d'azote dans les expériences faites à air libre. A cet effet, j'ai mis dans un petit pot à fleurs, préalablement chauffé au rouge, du sable quartzeux calciné et mêlé à de la cendre de fumier. Le pot a été placé dans un vase de verre, où l'on a entretenu constamment de l'eau; puis il est resté sous la cage, à côté des plantes, pendant deux mois et demi. A la surface du sable humide, lorsqu'on procéda à la dessiccation afin

(1) Bineau, *Observations sur l'absorption de l'ammoniaque et des azotates par les végétations cryptogamiques.* Lyon, 1854.

de le soumettre à l'analyse, on remarquait deux petites taches vertes, dues à une végétation cryptogamique.

Le pot et le sable ont été traités par la chaux sodée, dans un tube d'une dimension suffisante, après y avoir ajouté 1 gramme d'acide oxalique, réservant 1 autre gramme d'acide pour le balayage. L'acide normal décime équivalait à $0^{gr},0175$ d'azote.

Titre de l'acide :

Avant.....	$25^{cc},6$		
Après.....	23,6		
Différence.	2,0 équivalent à azote.....		$0^{gr},00137$
Corrections pour les deux grammes d'acide oxalique.			0,00063
			0,00074

Il résulterait de cette expérience comparative que, durant la végétation à l'air libre, la matière organisée, les poussières que l'atmosphère tient en suspension, n'auraient apporté au sol qu'un peu moins de 1 milligramme d'azote.

Si l'on groupe, comme résultat d'une seule expérience, les diverses observations de la troisième partie de ce travail, on a :

NUMÉROS DES EXPÉRIENCES.	GRAINES employées.	POIDS des graines.	AZOTE dans les graines.	POIDS des récoltes sèches.	AZOTE dans les récoltes.	POIDS DU SOL.	AZOTE dans le sol.
		gr	gr	gr	gr	gr	gr
1re, 2e, 8e et 10e expériences..	Haricots.....	2,682	0,1173	9,20	0,1027	524,1	0,0211
4e, 6e et 7e expériences.....	Lupins.....	1,339	0,0780	5,73	0,0702	463,1	0,0171
3e expérience.....	Avoine.....	0,151	0,0031	0,67	0,0031	30,0	0,0010
5e expérience.....	Froment.....	0,293	0,0064	0,90	0,0056	177,4	0,0019
9e expérience.....	Cresson.....	0,500	0,0259	2,23	0,0190	283,1	0,0082
Totaux.....	.....	4,965	0,2307	18,73	0,2006	1477,7	0,0493

RÉSUMÉ.

	gr
Dans les plantes récoltées, azote.....	0,2006
Dans le sol.....	0,0493
	0,2499
Dans les graines.....	0,2307
Gain en azote.....	0,0192

Le poids des semences a été $4^{gr},965$; les graines renfermant en moyenne 0,14 d'humidité, le poids des semences sèches devient $4^{gr},270$.

Les plantes récoltées, sèches, ont pesé $18^{gr},73$, dans lesquels l'analyse a trouvé $0^{gr},2006$ d'azote; soit 1,1 pour 100.

Dans le sol, uni à des débris de végétaux, particulièrement au chevelu des racines, il y avait $0^{gr},049$ d'azote, représentant $4^{gr},45$ de matière végétale sèche. Alors on a, pour $4^{gr},27$ de graines semées, $23^{gr},18$ de plantes développées, ou, pour 1 gramme de semence, $5^{gr},42$ de récolte.

J'attribue la faiblesse du développement de la matière organisée, dans toutes ces végétations, à l'absence ou à l'insuffisance d'une substance azotée agissant comme engrais. En effet, aussitôt qu'une substance de cette nature intervient par le fait de graines mortes se comportant à la manière du fumier, et très-certainement aussi quand, par négligence, on arrose avec de l'eau ammoniacale, on voit aussitôt l'organisme des plantes acquérir un poids plus considérable; c'est ce qui ressort des résultats que j'ai réunis après avoir appliqué à chacun d'eux une correction analogue à celle qui a été introduite dans la moyenne des observations faites à l'air libre.

INDICATION DES EXPÉRIENCES.	PLANTES.	NOMBRE DE GRAINES		POIDS des graines plantées ; sèches.	POIDS des récoltes sèches.	POIDS des récoltes rapportés à 1 de graine.	DURÉE de la végétation.
		ayant germé.	ayant agi comme engrais.				
				gr	gr		
1er Mémoire. 8e expérience.....	Cresson....	3	10	0,0066	0,067	10,0	3 mois.
1er Mémoire. 9e expérience.....	Lupin.	2	8	0,5480	8,380	15,3	5 mois.
2e Mémoire. 2e part., 7e expér.	Cresson....	30	12	0,0614	0,866	14,0	2 mois et demi.
2e Mémoire. 2e part., 6e expér.	Lupin	1	1	0,2670	2,210	8,3	2 mois.

J'ajouterai que, dans les conditions où ces expériences ont été faites, le développement de l'organisme végétal peut devenir considérable quand on ne limite pas la dose de l'engrais azoté. Ainsi, tandis que du cresson venu dans un terrain calciné et mouillé ensuite avec de l'eau pure a produit une récolte dont le poids représentait tout au plus dix fois celui de la semence, la même plante, quand elle s'est développée dans un semblable appareil où l'air n'était jamais renouvelé, où la transpiration végétale n'avait lieu que par suite des variations de température éprouvées par une atmosphère confinée, a néanmoins donné une récolte pesant quatre à cinq cents fois autant que les graines semées, et cela uniquement parce qu'au sol rendu stérile par la calcination, et à l'eau exempte d'ammoniaque, on avait substitué une terre végétale humide, riche en azote assimilable (1).

En ce qui concerne les expériences sur la végétation accomplie à l'air libre, si l'on compare les résultats consignés dans ce Mémoire à ceux obtenus lors de mes premières recherches, on trouve que ces résultats sont dans le même sens, mais que la proportion d'azote assimilée a été notablement moindre dans les nouvelles observations. En effet, lorsque, pour une graine de légumineuse analogue à un lupin quant au poids et à la composition, l'azote acquis s'est élevé à 8 à 10 milligrammes pendant une culture de trois mois; dans les expériences récentes, pour une végétation de même durée, l'azote fixé n'a jamais dépassé 5 milligrammes. Cette différence de plusieurs milligrammes entre les anciens et les nouveaux résultats pourrait être expliquée par les progrès de l'analyse, mais je crois que les efforts que j'ai faits dans ces dernières recher-

(1) Dans l'expérience rapportée dans la première partie de ce Mémoire, 3 graines de cresson ont donné une récolte sèche pesant $38^{mg},5$. Le poids des trois graines semées ne dépassait pas 8 milligrammes.

ches pour n'employer que de l'eau exempte d'ammoniaque ont contribué pour beaucoup à la faire naître; car il ne faut pas perdre de vue qu'une végétation accomplie soit à l'air libre, soit dans une atmosphère rapidement renouvelée, consomme une très-forte quantité d'eau. Lors de mes travaux antérieurs, je ne croyais pas avoir négligé ce point important; mais à l'époque déjà éloignée où ils furent entrepris, si l'on savait que dans la préparation de l'eau distillée retirée de l'eau de rivière on devait rejeter le premier produit de la distillation comme étant sensiblement ammoniacal, on ignorait encore la fraction de liquide à éliminer pour avoir de l'eau entièrement privée d'ammoniaque. Il a fallu les expériences que j'ai faites sur la pluie, pour montrer qu'une eau faiblement ammoniacale, quand on la distille, donne un produit renfermant de l'alcali tant que les $\frac{2}{5}$ du liquide mis dans l'alambic ne sont pas sortis du serpentin. Ainsi, 100 litres d'eau de fontaine dans laquelle il y a, par litre, 1 milligramme d'ammoniaque étant soumis à la distillation, si l'on reçoit l'eau distillée par volume de 10 litres, cette eau, aux diverses époques de l'opération, contiendra les proportions suivantes d'ammoniaque :

	millig.	millig.	
Dans les 1ers 10 litres. Ammoniaque..	75,0	7,5	par litre.
Dans les 2es.....	18,8	2,0	»
Dans les 3es.....	4,7	0,5	»
Dans les 4es.....	1,2	0,1	»

On voit que, dans ce cas, pour obtenir de l'eau à peu près exempte d'ammoniaque, il faudrait rejeter les quarante premiers litres passés à la distillation.

Si j'ai mis autant d'insistance pour établir que l'azote, quand il est à l'état gazeux, n'est pas assimilé pendant la végétation; qu'une plante qui vit uniquement aux dépens de l'eau, de l'air, de l'acide carbonique et des substances minérales ajoutées au sol exempt de débris organi-

ques, ne renferme jamais, à aucune époque de son existence, plus de matière organisée azotée que n'en contenait la graine qui lui a donné naissance, c'est que, dans le cours des recherches dont je m'occupe assidûment depuis plusieurs années, je crois avoir observé que cette matière organisée concourt de la manière la plus efficace à l'assimilation du carbone, des éléments de l'eau et, si je ne m'abuse, à l'introduction des phosphates dans l'organisme; que, par conséquent, le nombre de cellules comme la quantité de principes immédiats dont elles sont remplies dépendent surtout de sa proportion. Si, dans les conditions que je viens d'indiquer, la végétation s'accomplit dans toutes ses phases, il en résulte une plante complète sans doute, mais en quelque sorte réduite. Les graines, bien que parfaitement constituées, pèsent infiniment moins que la graine originelle; les feuilles et les fleurs sont généralement plus petites, la tige moins forte, parce que la matière azotée est restée ce qu'elle était, et qu'elle se trouve alors répartie dans les différents organes. L'accroissement de la plante est tellement lié à l'action exercée par cette matière azotée, que, sous les mêmes influences de temps, d'humidité, de température et de lumière, un haricot, un lupin, du cresson, des céréales, ne paraissent pas assimiler plus de carbone, ni élaborer plus de cellulose, d'amidon, de sucre, dans une atmosphère riche de plusieurs centièmes d'acide carbonique que dans une atmosphère où il n'y a que trois à quatre dix-millièmes de ce gaz.

La matière azotée, et c'est là un fait remarquable, ne semble pas subir de modifications bien prononcées dans le cours de la végétation, puisqu'on la retrouve dans les divers organes à peu près avec les propriétés qu'elle possédait dans la semence, où l'on peut concevoir qu'elle existe sous la forme d'un réseau très-extensible se déployant à mesure qu'apparaissent les racines, les tiges, les feuilles, etc.

La limite de l'extension de ce réseau est vraisemblable-

ment le terme du développement d'une plante quand elle croît dans un sol dénué d'engrais et au milieu d'une atmosphère privée de principes azotés assimilables. Dans de telles conditions, un végétal doit donc élaborer d'autant plus de substance organique, en fixant les principes de l'eau, de l'air et du gaz acide carbonique, que la graine d'où il est issu est plus riche en matière azotée. C'est effectivement ce qui semble avoir lieu. Ainsi un haricot contenant $0^{gr},0335$ d'azote a donné une plante dont les racines, la tige, les semences ont pesé $2^{gr},85$ après dessiccation, tandis qu'une plante portant semence, et sortie d'un grain d'avoine dans lequel il entrait seulement $0^{gr},0008$ d'azote, n'a pesé que $0^{gr},19$. Avec une graine plus pauvre en azote, la différence a été plus tranchée encore; par exemple, un plant de cresson alénois provenant d'une graine renfermant au plus $0^{gr},00012$ d'azote, n'a pas pesé au delà de $0^{gr},015$; encore, dans cette circonstance, plusieurs graines mortes avaient-elles agi comme fumier.

Dans la végétation normale, où un engrais azoté intervient, une graine dont le poids est à peine de 1 milligramme produit souvent une plante d'un volume considérable; c'est ainsi qu'une betterave champêtre, lorsqu'on la cultive dans un terrain abondamment fumé, contient quelquefois plus de 2 kilogrammes de matières organiques sèches, bien qu'elle ait eu pour point de départ une semence dont le poids n'excédait pas 1 centigramme. Il est certain que des graines aussi légères puisent dans le sol, dès les premières époques de la végétation, de la substance azotée assimilable, de manière à créer, au fur et à mesure des besoins, la matière organisée azotée qu'elles ne renfermaient pas, et en l'absence de laquelle la plante n'aurait fait aucun progrès. Les cultivateurs savent très-bien qu'un semis de graines peu volumineuses dont on attend des plantes très-pesantes et d'un accroissement rapide, épuisent singulièrement le sol : d'où est venu ce dicton du Palatinat, rapporté par Schwertz,

« qu'il ne faut pas, en automne, passer à côté de son champ avec de l graine de navets dans sa poche. »

Si, en l'absence du fumier, c'est la semence qui doit fournir à la plante toute la matière organisée azotée, on conçoit que si l'azote gazeux de l'atmosphère n'intervient pas, une graine pourrait avoir assez peu de masse pour que la végétation devînt impossible, alors même que pour la favoriser on donnerait des substances minérales, de l'eau, de l'air et du gaz acide carbonique. Il paraît évident, en effet, que la plante sortie d'une graine d'un poids excessivement faible ne pourrait faire le moindre progrès, puisqu'elle n'aurait à sa disposition qu'un poids bien plus minime encore de matière organisée azotée. J'ai cru, néanmoins, devoir soumettre cette vue à l'expérience.

J'ai prié mon savant confrère à la Société centrale d'Agriculture, M. Louis Vilmorin, de me procurer des graines extrêmement petites; on jugera, au reste, de leur volume par leur poids.

	Nombre de graines dans 1 milligramme.	Époques de la germination.
Raiponce.....	38	14 juillet.
Campanula baldensis.....	68	14 juillet.
Mimulus speciosus.....	58	9 juillet.
Calandrinia umbellata.....	17	11 juillet.
Œnothera rosea.....	27	11 juillet.
Linaria macroura.....	18	10 juillet.

Le 5 juillet 1854, j'ai semé quelques graines dans du sable quartzeux, préalablement calciné et additionné de 1 pour 100 de cendres de fumier; les petits pots à greffes en terre cuite, contenant le sable, avaient aussi été chauffés au rouge. Le sol a été entretenu humide avec de l'eau pure, placée dans un godet en verre, où reposait le petit pot à fleurs. Tous les godets furent posés sur une glace, et abrités par un des appareils *c*, dont les vitres sont restées enduites à l'extérieur de blanc d'Espagne, pour obvier aux inconvénients d'une trop forte insolation. Voici les notes consi-

gnées dans mon journal, à partir de l'époque où commença la germination.

12 juillet.

Mimulus speciosus.... Dix graines levées. Feuilles primordiales; tiges 5 à 10 millimètres.

Linaria macroura.... Deux graines levées. Feuilles primordiales; tiges 10 millimètres.

14 juillet.

Calandrinia umbellata. Trois graines levées. Feuilles primordiales.

17 juillet.

Œnothera rosea..... Quatre graines levées.

5 août.

Raiponce..... Une graine levée. Feuilles primordiales seulement et très-pâles.

Campanula baldensis.. Quatre graines levées. Feuilles primordiales seulement et presque décolorées.

Mimulus speciosus.... Feuilles primordiales seulement, mais d'un beau vert.

Calandrinia umbellata. Feuilles à l'état où elles se trouvaient le 14 juillet.

Œnothera rosea..... Un plant de mort, qu'on enlève. Les trois plants restants n'ont fait aucun progrès depuis le 17 juillet.

7 août.

Raiponce..... Le plan est mort, sans qu'il se soit développé de nouvelles feuilles.

Campanula baldensis.. Les plants n'ont fait aucun progrès depuis le 5 août; les feuilles primordiales, qui sont les seules qui se soient développées bien que la germination ait eu lieu le 14 juillet, sont devenues transparentes et comme gélatineuses, presque entièrement décolorées.

Mimulus speciosus.... Les tiges ont de 10 à 15 millimètres; elles ne portent que des feuilles primordiales. On enlève trois plants qui viennent de mourir, afin qu'ils n'agissent pas comme engrais sur les sept plants restants; deux ont les feuilles décolorées.

Calandrinia umbellata. Les plants n'ont pas changé d'aspect depuis le 17 juillet; les tiges ont 2 à 3 millimètres.

OEnothera rosea..... Les plants n'ont pas changé depuis le 17 juillet, mais ils sont toujours vivaces, et leurs feuilles d'un vert foncé; les tiges ont de 1 à 2 millimèt.

13 août.

Campanula baldensis.. Les plants sont morts; les feuilles primordiales, il n'y en avait pas d'autres, étaient complétement décolorées.

Mimulus speciosus.... Un plan est mort, les autres ne portent que des feuilles primordiales d'un vert foncé.

Calandrinia umbellata. Aucun changement d'aspect depuis le 7 août.

OEnothera rosea..... Feuilles primordiales d'un vert foncé. Aucun progrès depuis le 7 août; 1 à 2 millimètres de hauteur. Tache verte sur le sable provenant d'une végétation cryptogamique.

17 août.

Mimulus speciosus.... Il n'a toujours que des feuilles primordiales.

Calandrinia umbellata. Aucun changement.

OEnothera rosea..... Aucun changement.

26 août.

OEnothera rosea..... Mort, sans qu'il se soit produit de feuilles normales.

Mimulus speciosus....	Quatre plants sont morts, on les enlève; il en reste encore deux en assez bon état; entre les feuilles séminales on croit apercevoir comme un petit bourgeon feuillu.
10 septembre.....	Depuis le 26 août presque tous les plants sont morts sans qu'il y ait eu apparition de feuilles normales. Il ne reste que les deux *Mimulus*, dont l'aspect n'a pas changé.
13 septembre.....	Les *Mimulus* se sont affaissés par suite, peut-être, d'une insolation trop peu ménagée.

J'ai beaucoup regretté cet accident, parce qu'il eût été très-curieux de voir pendant combien de temps ces plants, qui provenaient de semences pesant $\frac{1}{58}$ de milligramme, se seraient maintenus dans l'état stationnaire où ils s'étaient placés depuis la germination. Je reviendrai d'ailleurs sur ce sujet intéressant dans un Mémoire spécial. Ce qu'il y a de certain, c'est que durant plus de deux mois, à partir de l'époque où ont apparu les feuilles primordiales, les *Mimulus* n'ont plus fait le moindre progrès, et il est possible qu'ils fussent demeurés ainsi indéfiniment stationnaires, tant qu'ils auraient eu assez de gaz acide carbonique pour récupérer pendant le jour le carbone éliminé durant la nuit. Une plante qui reste ainsi en permanence à l'état naissant, n'est, après tout, que la semence elle-même sous une autre forme, mais d'une conservation rendue très-difficile, en raison de la délicatesse extrême de ses frêles organes.

Cet arrêt de tout accroissement ultérieur dans l'organisme, après la germination, quand la graine, privée d'engrais, n'est formée que d'une quantité de matière pour ainsi dire impondérable, offre peut-être la preuve la plus frappante, par cela seul qu'elle est la plus facile à acquérir.

que l'azote qui est à l'état gazeux dans l'atmosphère n 'est pas directement assimilable par les plantes. Au reste, pour établir que cette assimilation ne se réalise pas, il n'est aucunement nécessaire d'avoir recours à des appareils compliqués et dispendieux, il suffit de faire développer une graine dans quelques décilitres de sable préalablement calciné, après y avoir ajouté un peu de cendres exemptes de cyanure alcalin et de charbon azoté, le sol étant d'ailleurs entretenu constamment humide avec de l'eau distillée, privée d'ammoniaque. Si la graine renferme assez de matière organisée azotée, comme un lupin, une fève, un haricot, une graine d'avoine, et si les circonstances atmosphériques sont favorables, la plante parcourra toutes les phases de la végétation, elle portera des fleurs, donnera des semences, et après trois ou quatre mois, temps nécessaire pour qu'elle parvienne à l'état de maturité, l'analyse comparée accusera un gain d'azote de quelques milligrammes, dû très-probablement à l'ammoniaque de l'air; il est vrai qu'on pourra attribuer une partie de ce faible gain aux corpuscules organisés, ou même aux impuretés, restés dans les matériaux employés; mais, en présence des résultats fournis par les vingt et une expériences faites, de 1851 à 1854, dans des appareils fermés, je ne pense pas qu'on puisse en voir l'origine dans l'azote gazeux de l'atmosphère.

RECHERCHES SUR LA DIGESTION DES MATIÈRES AMYLACÉES;

PAR M. BLONDLOT.

EXTRAIT.

Le Mémoire dont il s'agit est divisé en trois parties. Dans la première, j'étudie sommairement la constitution de la fécule considérée sous un nouveau point de vue; dans la

seconde, j'examine la théorie d'après laquelle cette substance se convertirait en sucre pendant le travail digestif; dans la troisième enfin, j'établis que toutes les matières amylacées se digèrent dans l'estomac, et par l'action du suc gastrique, comme les autres aliments.

PREMIÈRE PARTIE.

Il est parfaitement reconnu aujourd'hui que, quelle que soit l'espèce végétale qui l'ait produit, le grain de fécule est un petit corps plein, formé de couches concentriques superposées, et que ces couches elles-mêmes sont constituées par des granules extrêmement petits, réunis entre eux sous forme membraneuse : ce que M. Biot a constaté le premier en examinant de la fécule au moyen du microscope éclairé avec la lumière polarisée, et ce qui a été surtout mis hors de doute par les belles expériences de M. Jacquelain.

Ce savant rapporte, en effet, qu'en soumettant pendant deux heures de la fécule, avec cinq fois son poids d'eau, à la température de 150 degrés, dans la marmite de Papin, on obtient un liquide qui, filtré, laisse déposer, après le refroidissement, une grande quantité de matière pulvérulente, blanche, opaque, entièrement composée de granules, dont il évalue la dimension à 2 millièmes de millimètre (1). J'ai répété moi-même un grand nombre de fois cette expérience curieuse, et les résultats que j'ai obtenus s'accordent entièrement avec ceux de M. Jacquelain sur le fait essentiel, la transformation en granules identiques de toutes les fécules quelconques, quel que soit le végétal qui les ait fournies.

Mais quelle est la matière qui réunit ces granules ? Pour répondre à cette question, je fais d'abord une remarque générale : c'est que, par cela même que le grain de fécule

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXIII.

est un véritable organe, c'est-à-dire une partie vivante, il doit déceler une proportion quelconque de matière azotée; car, comme on l'a fort bien dit quelque part, la présence de principes azotés est aussi indispensable à la manifestation de la vie dans les plantes que dans les animaux. Aussi l'expérience directe démontre-t-elle que tout grain de fécule contient de l'azote. Pour s'en assurer, il suffit d'introduire au fond d'un petit tube de verre, fermé par un bout, quelques centigrammes d'une fécule quelconque avec un fragment de potasse caustique. Si, après avoir disposé dans la partie supérieure du tube, avec toutes les précautions convenables, un morceau de papier rouge de tournesol, par-dessus lequel on met un léger tampon de coton pour ralentir l'issue des gaz, on vient à chauffer au moyen d'une lampe à alcool au point de détruire la matière organique, les vapeurs ammoniacales qui s'élèvent ne tardent pas à ramener au bleu le papier réactif.

Quant à la nature de la matière en question, M. Jacquelain la croit albumineuse; pour moi, certains faits me porteraient à penser qu'elle est plutôt gélatineuse. Du reste, au point de vue qui nous occupe, cette dissidence importe peu. Mais il est une autre particularité sur laquelle je désire fixer toute l'attention.

On sait que l'iode est le réactif par excellence à l'aide duquel on décèle habituellement les moindres traces de fécule partout où elle se concentre. Or je prétends que la propriété de bleuir ainsi appartient non point à la matière amylacée proprement dite ou autrement aux granules, mais bien à la trace presque imperceptible de matière azotée qui enveloppe et réunit ces derniers.

Pour soutenir cette opinion, je fais d'abord remarquer qu'il existe dans certaines plantes un produit particulier, l'inuline, qui ne bleuit point par l'iode, bien que, sous les autres rapports, elle rentre dans la catégorie des fécules. J'établis ensuite les faits suivants.

De même que la fécule, soit à l'état cru, soit à l'état d'empois, les granules d'amidon désagrégés au moyen du digesteur prennent une belle teinte bleue lorsqu'on les traite par l'iode; mais si l'on vient à les abandonner à eux-mêmes dans le liquide où ils sont en suspension, ils ne tardent pas à perdre complétement cette propriété, et alors ils se colorent en jaune par ce réactif. Si on les examine alors au microscope, on constate qu'ils n'ont éprouvé aucune altération appréciable, ni dans leur forme ni dans leur dimension; ce qui prouve qu'ils ne se sont convertis ni en glucose ni en dextrine, ces deux principes étant essentiellement solubles dans l'eau, mais que tout simplement l'enduit léger dont chaque granule était revêtu, et auquel il devait la propriété de bleuir, a été détruit ou modifié par la putréfaction.

Il est remarquable qu'un effet semblable peut être produit presque instantanément par certaines substances organiques, qui agissent évidemment par catalyse; tels sont, notamment, la salive, le sérum du sang, et une multitude d'autres fluides neutres ou alcalins. Dans ce cas, l'examen microscopique démontre que, bien que ne bleuissant plus par l'iode, les granules amylacés n'en sont pas moins restés intacts.

Pour terminer cette première partie, il ne nous reste plus qu'à dire quelques mots sur la transformation de la fécule en sucre et en dextrine.

Les granules, comme la fécule entière, sont, à proprement parler, insolubles dans l'eau, dans laquelle ils ne font que s'hydrater, en se gonflant de manière à constituer de l'empois lorsque la température vient à dépasser 55 à 60 degrés. L'action d'une température qui n'excède pas 150 degrés les laisse donc intacts, et ils ne sont pas mêmes détruits par la panification, ainsi qu'on peut s'en assurer en soumettant du pain, à cette température, dans le digesteur.

Pour que les granules disparaissent et deviennent so-

lubles, il faut qu'ils se métamorphosent soit en glucose soit en dextrine, ce qui peut s'effectuer sous des influences diverses, qui ne sauraient évidemment intervenir dans le travail digestif. Toutefois, il en est une qui semblerait devoir faire exception : je veux parler de la saccharification de la fécule produite par l'intermédiaire de certaines matières azotées, telles que la salive, le suc pancréatique, divers mucus, le sérum de sang, etc., l'expérience ayant démontré que ces matières, dont l'action est nulle sur la fécule non hydratée, peuvent, dans certains cas, convertir en sucre et en dextrine une certaine quantité d'empois. Toutefois je ferai observer que, même dans les circonstances les plus favorables, il n'y a jamais qu'une très-faible proportion de matière qui subisse cette métamorphose, et que, pour que celle-ci s'accomplisse, il faut une réaction neutre ou alcaline, condition *sine qua non*, que le tube digestif ne présente qu'accidentellement, ainsi que je vais le démontrer.

SECONDE PARTIE.

Il résulte des travaux publiés, dans ces derniers temps, par plusieurs physiologistes distingués, que les aliments devraient être rangés en trois catégories, savoir : 1° les substances albumineuses, dont la digestion s'effectue par le suc gastrique ; 2° les matières grasses, qui seraient émulsionnées par la bile et par le suc pancréatique ; 3° les substances amylacées, dont la digestion serait réservée à la salive, avec ou sans le concours du suc pancréatique.

Les faits principaux sur lesquels repose la théorie de la digestion des matières amylacées par la salive, avaient déjà été constatés, autrefois, en Allemagne, par Leuches et Sébastian, et, plus récemment, par MM. Muller, Schwan, etc.; mais c'est surtout entre les mains de MM. Mialhe, Sandras et Bouchardat, que cette théorie a pris tout son développement.

D'après ces auteurs, les substances dont il s'agit, complétement réfractaires à l'action du suc gastrique, soit à l'état cru, soit à l'état d'hydratation, auraient donc pour dissolvant spécial, dans l'acte digestif, le produit de deux sécrétions qui imbibent la matière alimentaire, l'une avant son entrée dans l'estomac, et l'autre après sa sortie de ce viscère; savoir: la salive et le suc pancréatique. Cette dissolution elle-même serait le résultat d'une véritable transformation de la fécule en dextrine et en sucre, semblable à celle que lui fait éprouver la diastase.

Nous allons commencer l'examen de cette doctrine par le cas qui lui serait le plus favorable, c'est-à-dire par celui où la fécule à digérer viendrait à se rencontrer sous forme d'empois.

Si, comme nous l'avons établi, la métamorphose de l'empois par les matières animales ne peut s'effectuer en présence d'une réaction acide, le contenu de l'estomac étant toujours acide, il s'ensuit que la transformation dont il s'agit ne saurait se produire qu'avant l'entrée des aliments dans ce viscère, ou après leur sortie. Or qui ne voit que l'espace de temps employé à la mastication et à la déglutition est de beaucoup insuffisant pour amener un résultat de quelque importance? Il est évident, d'ailleurs, que, dans la généralité des animaux, la bouche et l'œsophage sont, en quelque sorte, des lieux de transit, et non des organes de dépôt, dans lesquels les matières puissent, par un séjour plus ou moins prolongé, éprouver des modifications chimiques.

Ce que je viens de dire de la salive s'applique aussi, en grande partie, au suc pancréatique, attendu qu'au moment où il abandonne l'estomac, le chyme présente une acidité constante, qu'il ne perd généralement que peu à peu, à mesure qu'il chemine dans l'intestin; de sorte qu'en supposant que cette acidité vienne à disparaître vers la fin du côlon, ce qui encore est bien loin d'être constant, le fluide pancréatique n'aurait plus à agir que sur un reste de

matière, et que, s'il y avait alors production accidentelle de dextrine et de glucose, ce ne pourrait être que dans des proportions insignifiantes.

Ainsi, même en admettant le cas le plus favorable, c'est-à-dire l'ingestion de la matière amylacée à l'état d'empois fluide, la théorie de la saccharification ne saurait soutenir un examen sérieux, à plus forte raison en sera-t-il de même si nous essayons de l'appliquer à la fécule crue, c'est-à-dire telle qu'elle est ingérée, dans l'état de nature, par toutes les espèces zoologiques.

Ici ma tâche est facile; car il me suffira de rapporter les propres aveux de ceux qui ont le plus exalté la puissance des prétendus agents dont il s'agit. « La fécule crue, dit M. Mialhe, n'est que très-lentement et très-imparfaitement rendue soluble par la salive; au premier moment de contact, l'action est même nulle; mais lorsqu'on fait digérer, pendant deux à trois jours, l'amidon dans la salive fraîche, en ayant soin d'aider la réaction par une élévation de température de 40 à 45 degrés centésimaux, la transformation de la fécule devient manifeste. » — Ainsi l'action de la salive sur la fécule crue est absolument nulle pendant les premiers jours de contact, c'est-à-dire pendant un espace de temps qui excède de beaucoup, non-seulement la durée de la mastication, mais même la durée absolue de la digestion. Quant à ce qui peut se produire après ce laps de temps, à une température supérieure à la chaleur normale du corps, comme le résultat, quel qu'il soit, ne saurait avoir d'application physiologique, nous n'avons que faire de nous en occuper.

Au surplus, ces résultats négatifs ont été vérifiés par les expériences de M. Lassaigne, ainsi que par les miennes, non-seulement sur la salive, mais encore sur le suc pancréatique. Chacun de notre côté, nous avons constaté qu'au-dessous de 40 degrés centésimaux, aucun de ces liquides

n'amenait la dissolution de la fécule et sa conversion en sucre.

En résumé, de tout ce qui précède il résulte qu'il n'existe dans le tube digestif aucune substance capable de saccharifier la fécule, et qu'il faut chercher ailleurs que dans la salive et le suc pancréatique l'agent qui en opère la désagrégation.

TROISIÈME PARTIE.

Qu'elle soit à l'état cru ou à l'état d'hydratation, la fécule est plus ou moins parfaitement digérée en traversant le tube digestif, au moins chez les animaux à sang chaud. On peut se convaincre du fait en examinant les excréments de différents animaux nourris de matières féculentes simples ou composées, et en y recherchant la présence des grains d'amidon encore intacts et colorables en bleu par l'iode. Or il résulte de cet examen que, le plus ordinairement, il ne s'en rencontre plus aucun, ou que, s'il s'en trouve, c'est en si petit nombre, qu'ils ne semblent là qu'accidentellement. D'où il faut conclure que la fécule ingérée, même à l'état cru, éprouve dans son parcours à travers le tube gastro-intestinal une modification quelconque qui lui permet d'être absorbée. Voyons en quoi consiste cette modification.

Les grains féculents quels qu'ils soient, ai-je établi précédemment, se composent de membranes concentriques, qui elles-mêmes sont formées d'une infinité de granules liés entre eux par une trace de matière azotée. D'un autre côté, j'ai fait voir, dans mon *Traité de la Digestion*, que le suc gastrique, qui est absolument sans action sur les principes non azotés, et, par conséquent, sur la matière qui constitue les granules proprement dits, j'ai fait voir, dis-je, que ce suc attaque et ramollit la plupart des principes azotés d'origine organique, sous l'influence d'une température

convenable. D'après cela, il était tout naturel de penser que, lorsque les grains de fécule sont soumis, dans l'estomac, à l'action du suc gastrique, ce fluide venant à attaquer l'enduit azoté qui réunissait les granules, ceux-ci se dissocient d'autant plus facilement que les mouvements péristaltiques du viscère concourent vers le même but. De plus, si, comme je l'ai dit, la propriété de bleuir par l'iode n'appartient pas aux granules en eux-mêmes, mais bien au léger enduit dont ils sont enveloppés, il est évident que ces granules devront cesser d'être colorables en bleu, dès le moment que l'enduit susdit aura été enlevé ou simplement modifié par le suc gastrique. Voilà ce qu'indique la théorie établie à priori; voyons ce qu'apprend l'expérience directe.

Il suffit pour cela d'examiner, à l'aide de l'iode et du microscope, ce que devient la fécule en traversant les différentes sections du tube digestif. Ayant donc nourri divers animaux, tels que poules, pigeons, lapins, cabiais, chèvre, chien, etc., soit de fécule pure ou de grains à l'état cru, soit de pain et autres matières analogues, j'ai constaté les faits suivants :

La matière acide de l'estomac, convenablement étendue d'eau, a présenté au microscope une partie des grains de fécule encore intacts et colorables en bleu par l'iode; d'autres grains, colorables aussi en bleu, étaient gonflés, déformés, exfoliés, comme s'ils avaient subi l'action de l'eau bouillante. Parmi tous ces grains en voie de destruction, se voyaient, en outre, un grand nombre de granules amylacés, absolument semblables à ceux qui ont été dissociés dans la marmite de Papin, avec cette différence toutefois que, tandis que ceux-ci se colorent en bleu, les granules désagrégés par le suc gastrique étaient simplement jaunis par l'iode.

Dans la partie supérieure de l'intestin grêle, on ne retrouvait, pour ainsi dire, plus de grains entiers ou exfoliés

et colorables en bleu ; mais, en revanche, les granules colorables en jaune s'y rencontraient par myriades. A mesure qu'on s'avançait vers le gros intestin, le nombre de ces granules allait en diminuant, de telle sorte qu'à la fin du tube digestif il ne s'en trouvait plus que quelques-uns, qui paraissaient avoir échappé à l'absorption.

Au surplus, MM. Sandras et Bouchardat eux-mêmes avaient déjà constaté l'existence de ces granules, qu'ils désignaient sous le nom de *globulins*, mais auxquels, du reste, ils semblent n'avoir attaché aucune importance, attendu qu'ils ne pouvaient jouer aucun rôle dans leur théorie de la saccharification.

En définitive, les faits qui précèdent démontrent de la manière la plus évidente l'exactitude des explications données ci-dessus relativement à la désagrégation de la fécule par le suc gastrique, bien que l'estomac soit, de toutes les parties du tube digestif, celle qui présente le moins de granules désagrégés et colorables en jaune par l'iode. Il arrive en cela à la fécule ce qui arrive à tous les aliments qui se séparent des parties en voie de digestion et passent dans l'intestin au fur et à mesure qu'ils ont subi dans l'estomac une atténuation suffisante.

Il est encore une autre remarque que nous ne devons pas omettre, c'est que la matière azotée qui réunit les granules dont la fécule est formée, a cela de commun avec plusieurs matières alimentaires, notamment avec la substance des os, que, pour être attaquée par le suc gastrique, elle exige que celui-ci possède toute son énergie. Or on sait que, pour une raison restée jusqu'ici inconnue, ce fluide perd une partie de sa vertu spécifique dès qu'il est sorti de l'estomac. D'autre part, on sait aussi qu'il ne développe toute son énergie qu'à la température de 40 degrés. Ces deux particularités expliquent pourquoi il est impossible de désagréger la fécule dans les digestions dites artificielles, et pourquoi aussi la fécule passe inaltérée à travers le tube digestif des

animaux à sang froid, ainsi que je m'en suis assuré par de nombreuses expériences.

En résumé, des faits et considérations qui précèdent il résulte pour nous que, conformément au principe posé plus haut, à priori, la digestion de la fécule s'effectue dans l'estomac des animaux à sang chaud comme celle des autres aliments, et consiste dans la désagrégation des granules élémentaires qui la constituent, de sorte que ceux-ci, dont la dimension n'excède pas celle des molécules chymeuses fournies, soit par les matières grasses, soit par les substances protéiques, se trouvent être dans un état de division suffisant pour pénétrer avec elles dans l'organisme par la voie du système chylifère.

NOTE SUR LA SOLUBILITÉ DU CARBONATE DE SOUDE;

PAR M. PAYEN.

Dans plusieurs essais entrepris pour déterminer la solubilité du carbonate de soude à différentes températures, j'ai obtenu des résultats autres que ceux consignés dans les ouvrages, et j'ai observé certaines anomalies dont les propriétés connues de ce carbonate ne permettaient pas de se rendre compte.

Une étude plus attentive m'a conduit à trouver l'explication de ces anomalies dans un maximum de solubilité à une température tout autre que celle généralement admise.

Voici, en effet, les quantités dissoutes à + 14°, + 36° et 104°, température de l'ébullition de la solution saturée.

Température.	Poids de carbonate à 10 équivalents d'eau.	Eau.
+ 14	60,4	100
+ 36	833	100
+104	445	100

On voit que la solubilité, au lieu de croître avec la tem-

pérature jusqu'à l'ébullition, n'augmente, en réalité, que jusqu'à 36 degrés, pour diminuer au delà.

Si donc on prend une solution saturée à + 36°, et qu'on la fasse chauffer jusqu'à 100 ou 104 degrés, on voit le liquide se troubler, et une partie du carbonate se précipiter.

Cette expérience est facile à répéter dans un cours, et ne peut laisser de doute sur le fait. On remarque, d'ailleurs, que, par l'abaissement de la température à + 36°, le précipité cristallin (HO, CO^2) se redissout.

La solution saturée à + 36° reste parfois huit à dix jours sans donner de cristallisation à la température de 20 degrés, même agitée dans un tube.

Lorsque la cristallisation commence, le liquide se prend presque aussitôt en masse cristalline.

La grande importance du carbonate de soude dans les arts industriels donne peut-être quelque intérêt à ces observations.

SUR LA COMBINAISON DU MÉTHYLE AVEC LE TELLURE.

(Lettre de M. WOHLER à M. DUMAS.)

Tout ce qui touche à l'histoire de l'alcool méthylique, découverte des plus fertiles pour la chimie organique, se trouve si étroitement lié à votre nom, que c'est un besoin bien naturel pour moi de vous communiquer les résultats d'un petit travail que j'ai entrepris, assisté par M. Dean, de Boston, sur la combinaison du méthyle avec le tellure, combinaison bien remarquable en ce qu'elle se comporte comme un corps simple, comme un métal.

Le tellurométhyle, $C^2 H^3 Te$, est un liquide d'une couleur jaune-rougeâtre, très-mobile, plus pesant que l'eau et d'une odeur alliacée très-déplaisante; son point d'ébullition est à 80 degrés. A l'état gazeux, il a une couleur jaune,

comme le tellure gazeux même; il brûle avec une flamme d'un blanc bleuâtre, en répandant d'épaisses fumées d'acide tellureux.

On l'obtient facilement en soumettant à la distillation les solutions mêlées de tellurure de potassium et de sulfométhylate de baryte.

De même que je l'ai déjà montré pour le telluréthyle (1), le tellurométhyle se combine avec 1 équivalent d'oxygène, de chlore, de brome et d'iode.

En le traitant par l'acide nitrique, il se dissout en dégageant du deutoxyde d'azote; le liquide tient en dissolution du nitrate d'oxyde de tellurométhyle. C'est un sel incolore, bien cristallisé en longs prismes; il sert pour la préparation des autres combinaisons.

Oxyde de tellurométhyle, $C^2 H^3 Te O$. — Il se présente sous la forme d'une masse blanche, cristalline, sans odeur, mais d'un goût très-dégagréable. A l'air, il se liquéfie comme la potasse en attirant de l'eau et de l'acide carbonique; il bleuit parfaitement le papier rouge de tournesol. C'est un alcali si fort, qu'il dégage l'ammoniaque du chlorure d'ammonium et qu'il décompose les sels de cuivre. L'acide sulfureux le réduit, en séparant sous forme de gouttelettes huileuses le radical caractérisé par sa mauvaise odeur. On obtient aisément cet oxyde en décomposant le chlorure ou l'iodure du tellurométhyle par l'oxyde d'argent mêlé avec de l'eau.

Sulfate de tellurométhyle, $C^2 H^3 Te O \ddot{S}$. — Il cristallise en gros cubes transparents et très-réguliers; il est très-soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool.

Chlorure de tellurométhyle, $C^2 H^3 Te Cl$. — Il s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique dans la dissolution du nitrate. C'est un précipité volumineux, blanc et très-semblable au chlorure de plomb; en chauffant le liquide,

(1) *Annales de Chimie et de Physique.*

il se dissout et se dépose ensuite, par le refroidissement, sous forme de prismes transparents. Ce chlorure se fond à 97°,5; il ne paraît pas être volatil sans décomposition, quoiqu'il ait une faible odeur alliacée. Traité par l'ammoniaque, il produit du chlorure d'ammonium et l'oxychlorure du tellurométhyle, $C^2 H^3 Te O + C^2 H^3 Te Cl$, corps également bien cristallisé.

Bromure de tellurométhyle, $C^2 H^3 Te Br$. — Il ressemble parfaitement au chlorure avec lequel il paraît être isomorphe; son point de fusion est à 89 degrés.

Iodure de tellurométhyle, $C^2 H^3 Te I$. — Si l'on verse dans la dissolution du nitrate ou du chlorure de tellurométhyle, de l'acide hydro-iodique incolore ou une dissolution d'iodure de potassium, il se forme un précipité d'une couleur jaune très-belle, mais qui, après quelques moments, prend une couleur rouge de cinabre. En mêlant les dissolutions chaudes, il devient immédiatement rouge et cristallisé; c'est l'iodure du tellurométhyle. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool; par le refroidissement, il se précipite de ces dissolutions, et se dépose en petits cristaux brillants et d'une belle couleur rouge.

En mêlant sa dissolution alcoolique refroidie avec de l'eau, il est précipité sous la forme jaune; mais, au bout de quelques minutes, un mouvement moléculaire s'opère dans le précipité, qui bientôt est entièrement changé en petits cristaux de couleur rouge. Il est donc évident que ce corps, semblable au bi-iodure de mercure, peut exister sous deux formes, une jaune et une rouge, accompagnées sans doute d'une dimorphie. Malheureusement, je n'ai pas réussi jusqu'ici à le fixer et à l'obtenir cristallisé dans l'état jaune. Il ne supporte pas la fusion sans se décomposer: chauffé, il se change déjà à 130 degrés en iodure de tellure noir.

Il paraît exister un sulfure liquide de tellurométhyle,

qui se produit en traitant le chlorure par l'hydrogène sulfuré ; mais, faute de matière, il m'a été impossible de l'étudier suffisamment. En traitant l'oxyde de tellurométhyle par l'hydrogène sulfuré, il se précipite du soufre, et le tellurométhyle est mis en liberté.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur un nouveau Corps renfermant les éléments de l'aldéhyde-ammoniaque et de l'acide prussique ; par M. Ad. Strecker (1).

Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses et étendues d'aldéhyde-ammoniaque et d'acide prussique, et qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que la liqueur prenne une réaction acide, cette solution, abandonnée à elle-même, en vase clos, laisse déposer peu à peu des cristaux incolores. La réaction se fait à la température ordinaire, et est facilitée par l'insolation. Par un simple lavage à l'eau froide, on peut obtenir ces cristaux à l'état de pureté. Ils constituent l'*hydrocyanaldine*.

Ce corps se dissout facilement dans l'eau bouillante, et se dépose en paillettes par le refroidissement ; il cristallise en aiguilles du sein de solutions plus étendues. Il se dissout facilement dans l'alcool, et très-peu dans l'éther. Il est sans saveur, et n'exerce aucune action sur les couleurs végétales. A une température élevée, il fond, et peut être sublimé sans altération. Brusquement chauffé, il se décompose et noircit. La solution aqueuse ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent ; mais, lorsqu'on y ajoute de l'acide ni-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome XV, p. 257

trique, et qu'on fait bouillir, il se dépose bientôt du cyanure d'argent, et les vapeurs qui se dégagent répandent l'odeur de l'aldéhyde. La potasse le décompose à chaud, en dégageant de l'ammoniaque.

La composition de l'hydrocyanaldine est exprimée par la formule

$$C^{18} H^{12} Az^4$$

d'après laquelle ce corps se forme de la manière suivante :

$$3\,(C^4 H^4 O^2, Az H^3) + 3\,C^2 Az H + 2\,H Cl = C^{18} H^{12} Az^4 + 6\,HO + 2\,Az H^4 Cl.$$

Ce mode de formation rappelle, jusqu'à un certain point, celui de la thialdine,

$$3\,(C^4 H^4 O^2, Az H^3) + 6\,H S = C^{12} H^{13} Az S^4 + 6\,HO + 2\,Az H^4 S.$$

Dans ces deux réactions se révèle la tendance que possède l'aldéhyde à tripler sa molécule. Mais, tandis que la thialdine possède des propriétés basiques, l'hydrocyanaldine est un corps à peu près indifférent, et si elle est capable de former des combinaisons avec les acides, ces sels sont certainement décomposés par l'eau.

On sait qu'en chauffant de l'aldéhyde-ammoniaque et de l'acide prussique avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se forme l'alanine, $C^6 H^7 Az O^4$, l'homologue du glycocolle. On obtient un tout autre corps en chauffant simplement de l'aldéhyde-ammoniaque avec de l'acide prussique. Il se dégage dans cette circonstance du cyanure d'ammonium, la masse se colore en brun, et il se forme une substance cristallisable en aiguilles incolores, et qui sera décrite plus tard.

Sur quelques nouvelles combinaisons de l'Acide lactique; par M. Strecker (1).

L'opinion qui consiste à admettre que l'acide lactique est un acide bibasique renfermant 12 équivalents de car-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 352.

bone, et qui a été émise pour la première fois par M. Gerhardt, est généralement acceptée aujourd'hui. Le dédoublement de l'acide lactique en acide butyrique, acide carbonique et hydrogène, l'existence de l'acide lactique anhydre, de l'acide lactamique, des lactates acides, militent en effet en faveur de cette opinion. Les acides bibasiques possèdent la propriété de former des sels doubles: l'acide lactique n'est point dépourvu de cette proprieté, comme le prouvent les faits suivants.

Lactate double de potasse et de chaux. — Lorsqu'on divise en deux parties égales une solution de lactate de chaux, qu'on en précipite une partie par le carbonate de potasse, et qu'on réunit ces deux solutions, on obtient, après l'évaporation, un liquide sirupeux qui se prend, si l'on continue à chauffer, en une masse de cristaux grenus et transparents. En les lavant rapidement avec de l'eau froide, on les débarrasse du sirop incristallisable qui les imprègne, et on les obtient purs et en apparence sous la forme d'octaèdres. Ces cristaux ne perdent rien à 120 degrés, et renferment $\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ca\,O}\\ \mathrm{KO}\end{matrix}\right\}\mathrm{C^{12}\,H^{10}\,O^{10}}$.

Lactate double de soude et de chaux. — Ce sel peut être obtenu comme le précédent. Il cristallise en grains durs et transparents qui perdent de l'eau à 100 degrés en devenant opaques, et qui fondent à une température élevée. Ils renferment $\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ca\,O}\\ \mathrm{Na\,O}\end{matrix}\right\}\mathrm{C^{12}\,H^{10}\,O^{10}}$.

Lactate double de soude et de zinc. — On a obtenu ce sel en précipitant partiellement le tartrate de zinc par le carbonate de soude; on évapore jusqu'à ce que le résidu sirupeux se prenne, après le refroidissement, en une masse cristalline molle, qu'on dessèche en l'exprimant entre des doubles de papier. Ces cristaux desséchés au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique ont perdu, à 120 de-

grés, 9 pour 100 d'eau. Le sel déshydraté renferme $\left\{\begin{matrix}Zn\,O\\Na\,O\end{matrix}\right\} C^{12} H^{10} O^{10}$.

On peut obtenir de la même manière le lactate double de potasse et de zinc, qui est anhydre.

Éther lactique. — Pour obtenir cet éther on distille au bain d'huile un mélange de lactate double de potasse et de chaux avec du sulfovinate de potasse dans le rapport de 1 : 1,4 parties. La réaction commence à 150 degrés; la masse devient pâteuse, et il se dégage des vapeurs qui se condensent en un liquide incolore: Ce liquide, mis en contact avec du chlorure de calcium fondu, en dissout une quantité considérable, et, au bout de peu de temps, la solution se prend en une masse de cristaux transparents et incolores. Les cristaux sont une combinaison de chlorure de calcium et d'éther lactique, renfermant

$$Ca\,Cl + 2\,C^4 H^5 O, C^{12} H^{10} O^{10}.$$

Lorsqu'on les chauffe dans une cornue on peut en dégager de l'éther lactique. Le liquide distillé est incolore, et possède une faible odeur et une densité de 1,08. Son point d'ébullition n'est pas constant. La plus grande partie distille entre 150 et 160 degrés. Il est neutre et miscible en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. En se mêlant avec l'eau, il prend immédiatement une réaction acide, et, lorsqu'on fait bouillir cette solution avec de l'oxyde de zinc, on obtient du lactate de zinc. Il en résulte que l'éther lactique, en se décomposant dans l'eau, ne forme pas d'acide lactovinique, mais qu'il se dédouble en acide lactique et en alcool. On n'a pu employer qu'une quantité insuffisante de matière pour déterminer la densité de vapeur de l'éther lactique, pour laquelle on a trouvé le chiffre 4,75.

La densité théorique de la combinaison $C^{20} H^{20} O^{12}$, correspondant à 8 volumes de vapeur, serait de 4,08. D'après

cet essai, 1 atome d'éther lactique occuperait, à l'état de vapeur, 8 volumes. Or, comme l'équivalent de toutes les combinaisons organiques correspond à 2 ou à 4 volumes, il faudrait, pour se conformer à cette règle, diviser par 2 l'équivalent de l'éther lactique, et adopter par conséquent la formule

$$C^{10}H^{10}O^6 = C^4H^5O, C^6H^5O^5.$$

Le point d'ébullition relativement peu élevé de l'éther lactique milite aussi en faveur de cette formule. Cependant, comme l'acide lactique possède sous tous les rapports le caractère d'un acide bibasique, on pourrait admettre que l'éther lactique $C^{20}H^{20}O^{12}$ se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en 2 molécules de $C^{10}H^{10}O^6$. Si l'acide sarkolactique (1), qui diffère, comme on sait, de l'acide lactique ordinaire, est un acide monobasique, la formule

$$C^{10}H^{10}O^6$$

représenterait l'éther sarkolactique, et, d'après ce qui précède, l'éther lactique ordinaire pourrait se dédoubler sous l'influence de la chaleur en éther sarkolactique. Ce dédoublement de la molécule d'acide lactique bibasique en 2 molécules d'acide lactique monobasique paraît d'ailleurs s'effectuer dans d'autres circonstances, comme semblent le démontrer les recherches suivantes.

D'après un travail de MM. Strecker et Socoloff, on sait que l'acide *benzoglycolique*, HO, $C^{18}H^7O^7$, dont l'acide hippurique est l'acide amidé, est un acide double qui renferme à la fois de l'acide benzoïque et de l'acide glycolique. L'acide lactique étant un homologue de l'acide glycolique, on pourrait supposer qu'il serait capable de former un composé analogue à l'acide benzoglycolique. Cette supposition, déjà émise et même vérifiée en partie par MM. Strecker et

1. On pourrait appeler ainsi l'acide lactique de la viande. A. W.

Socoloff, est véritablement fondée. On peut obtenir l'acide *benzolactique* de la manière suivante :

On chauffe pendant quelques heures, à 200 degrés, un mélange de 10 parties d'acide lactique sirupeux avec 14 parties d'acide benzoïque ; il distille de l'eau, et le col de la cornue se recouvre de cristaux d'acide benzoïque. Le résidu de la cornue forme une masse fondue, faiblement colorée en brun, et qui, par le refroidissement, se prend peu à peu en cristaux. Cette masse est formée par un mélange d'acide benzoïque et d'acide benzolactique, qu'on sépare en les traitant par une quantité de carbonate de soude insuffisante pour dissoudre le tout. L'acide benzolactique se dissout en se combinant à la soude, tandis que l'acide benzoïque, plus faible, et la matière colorante, restent sans se dissoudre. La solution aqueuse ne contient pas plus d'acide benzoïque que n'en contiendrait l'eau pure, et peut en être débarrassée par l'éther. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle laisse déposer des cristaux incolores d'acide benzolactique, qu'on peut purifier par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool éthéré.

Cet acide forme des cristaux incolores, tantôt aplatis, tantôt allongés, mais jamais minces comme ceux que forme l'acide benzoïque. Ils sont un peu gras au toucher, et fondent à 112 degrés. En se refroidissant, l'acide reste longtemps liquide, et se prend enfin en une masse cristalline. A 100 ou 120 degrés, il ne se sublime pas, et la moindre trace d'acide benzoïque peut être découverte dans l'acide benzolactique impur quand on le chauffe au bain-marie entre deux verres de montre. L'acide benzoïque se sublime sur le verre de montre supérieur. Fortement chauffé, l'acide benzolactique entre en ébullition, et il se sublime des cristaux probablement formés par l'acide inaltéré. Cet acide se dissout dans 400 parties d'eau froide, et plus facilement dans l'eau bouillante ; l'alcool le dissout très-facilement, et l'éther l'enlève, par l'agitation, à la solution

aqueuse. Quand on le fait bouillir avec une quantité d'eau incapable de le dissoudre entièrement, l'excès d'acide fond, propriété qui le distingue de l'acide benzoïque. La composition de l'acide benzolactique est représentée par la formule

$$C^{20}H^{10}O^{8}.$$

C'est un acide monobasique qui forme, avec tous les acides monobasiques, des sels solubles. Ces sels ont la plus grande analogie avec les benzoates. Le benzolactate de baryte, $BaO, C^{20}H^{9}O^{7} + 6Aq$, cristallise de sa solution aqueuse en petites paillettes hexagonales qui perdent leur eau à 100 degrés.

Le *benzolactate d'argent*, $AgO, C^{20}H^{9}O^{7}$, se précipite en flocons lorsqu'on mêle des solutions de benzolactate d'ammoniaque et de nitrate d'argent. Il se dissout dans l'eau bouillante, d'où il se dépose, par le refroidissement, en aiguilles fines et incolores.

L'acide benzolactique se distingue encore de l'acide lactique par ce caractère, que ses solutions neutres ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb, et que, même par l'addition d'ammoniaque, le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, cet acide se décompose très-lentement en acide benzoïque et en acide lactique; le dédoublement est facilité par la présence de l'acide sulfurique. Une partie de l'acide benzoïque, mis en liberté, s'échappe avec les vapeurs aqueuses, tandis que la plus grande partie cristallise par le refroidissement.

La formation et la décomposition de l'acide benzolactique peuvent être interprétées de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Ac. lactique.}} + \underbrace{2\,C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïq.}} = \underbrace{2\,(C^{20}H^{10}O^{8})}_{\text{Ac. benzolactique.}} + 4\,HO.$$

D'après cette équation, l'acide benzolactique pourrait être envisagé comme un acide bibasique. Son équivalent

serait alors exprimé par la formule

$$C^{16}H^{20}O^{16}.$$

Mais, dans ce cas, il faudrait aussi doubler l'équivalent et la formule de l'acide benzoglycolique HO, $C^{18}H^{7}O^{7}$, et, par suite, ceux de l'acide hippurique $C^{18}H^{9}AzO^{6}$ et du glycocolle $C^{4}H^{5}AzO^{4}$. Or il n'y a aucune raison d'admettre que les acides benzoglycolique et hippurique soient bibasiques, et que la formule du glycocolle doive être doublée. On est donc conduit à envisager l'acide benzolactique comme un acide monobasique.

Quant à sa constitution, on peut s'en faire une idée à l'aide des considérations suivantes.

Cet acide a une aussi grande analogie avec l'acide benzoïque lui-même que les acides nitrobenzoïque et chlorobenzoïque. On est par conséquent autorisé à lui attribuer une constitution analogue. Si donc nous exprimons la composition de ces acides par les formules rationnelles

$$\left.\begin{matrix}HO,\ C^{14}H^{4}\\ AzO^{4}\end{matrix}\right\}O^{3} \qquad \left.\begin{matrix}HO,\ C^{14}H^{4}\\ Cl\end{matrix}\right\}O^{3},$$

$$\left.\begin{matrix}HO,\ C^{14}H^{3}\\ 2\,AzO^{4}\end{matrix}\right\}O^{3} \qquad \left.\begin{matrix}HO,\ C^{14}H^{3}\\ Cl^{2}\end{matrix}\right\}O^{3},$$

les formules rationnelles des acides benzolactique et benzoglycolique seront

$$\left.\begin{matrix}HO,\ C^{14}H^{4}\\ C^{6}H^{5}O^{4}\end{matrix}\right\}O^{3} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}HO,\ C^{14}H^{4}\\ C^{4}H^{3}O^{4}\end{matrix}\right\}O^{3}.$$

La différence que l'on remarque entre ces acides et les combinaisons remarquables découvertes par M. Gerhardt entre l'acide benzoïque et l'acide acétique, et d'autres acides analogues, c'est que, dans ces dernières, un radical organique remplace *l'hydrogène de l'eau d'hydratation*, tandis que, dans l'acide benzolactique, c'est une portion de l'hydrogène du radical lui-même qui est remplacé par un

autre radical. Les composés de M. Gerhardt sont des anhydrides; celui qui est décrit dans ce Mémoire est un véritable acide. Ces relations sont exprimées par les formules suivantes :

$C^{14} H^5 O^3$	$C^{14} H^5 O^3$	$C^{14} H^4 (C^6 H^5 O^4) O^3$
HO	$C^9 H^3 O^2 O$	HO
Acide benzoïque.	Ac. benzoacétiq.	Acide benzolactique.

Le radical hypothétique *lactyle*, dont nous admettons l'existence dans l'acide benzolactique, est à l'acide lactique ce que l'acétyle ou l'othyle $C^4 H^3 O^2$ est à l'acide acétique, ou le benzoyle $C^{14} H^5 O^2$ à l'acide benzoïque,

$C^6 H^3 O^2 + O$	$C^{14} H^4 O^2 + O$	$C^6 H^5 O^4 + O$
$H \quad + O$	$H \quad + O$	$H \quad + O$
Ac. acétique	Ac. benzoïque.	Acide lactique.

L'acide cinnamique $HO, C^{14} H^7 O^3$, qui a tant de rapports avec l'acide benzoïque, peut être envisagé comme de l'acide benzoïque dans lequel 1 équivalent d'hydrogène du radical a été remplacé par le groupe $C^4 H^3$ (acétyle de Berzelius). La formule suivante exprimerait sa composition :

$$HO, \left.\begin{matrix} C^{14} H^4 \\ C^4 H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Et, en effet, lorsqu'on fond cet acide avec des hydrates de potasse, il se dédouble, comme l'a montré M. Chiozza, en acide benzoïque et en acide acétique. On pourrait peut-être l'obtenir artificiellement en traitant l'aldéhyde par le chlorure de benzoyle ($C^{14} H^5 O^2, Cl + C^4 H^4 O^2 = C^{18} H^8 O^4 + HCl$). Bien entendu qu'on peut interpréter d'une manière analogue les rapports de composition qui existent entre l'acide oléique et l'acide margarique et leurs homologues.

La formation et le dédoublement de l'acide benzolactique, ainsi que la densité de vapeur de l'éther lactique, pourraient nous déterminer à envisager l'acide lactique comme un acide monobasique, si les autres propriétés de cet acide ne le rapprochaient pas des acides bibasiques.

Pour expliquer ces phénomènes, en apparence contradictoires, on peut admettre que l'atome de l'acide lactique est formé de deux groupes exactement pareils, qui se séparent dans certaines circonstances et se réunissent de nouveau dans d'autres :

$$\left.\begin{matrix} C^6 H^5 O^5, HO \\ C^6 H^5 O^5, HO \end{matrix}\right\} = C^{12} H^{10} O^{10}, 2\,HO.$$

Il est probable que l'acide sarkolactique est formé par un seul des groupes atomiques qui constituent l'acide lactique ordinaire; et que, de même, la lactide et la lactamide ne renferment que la moitié des équivalents de carbone contenus dans l'acide lactique.

Recherches sur les Tungstates; par M. W. Lotz (1).

On sait que MM. Berzelius et Anthon avaient établi deux séries de tungstates, les monotungstates et les bitungstates auxquels M. Margueritte (2) ajouta quatre autres séries de combinaisons renfermant pour 1 équivalent de base 3, 4, 5 et 6 équivalents d'acide tungstique.

En 1847, M. Laurent (3) a publié un travail sur les tungstates qu'il a essayé de rapporter à six types différents. Selon ce chimiste, il existe six modifications de l'acide tungstique, qui diffèrent les unes des autres par leurs propriétés et leur capacité de saturation. Voici les formules qui représentent la composition des sels appartenant à ces types :

1. Tungstates..... WO^4R;
2. Isotungstates..... W^2O^7R;
3. Métatungstates..... $W^3O^{10}R$;
4. Paratungstates..... $W^4O^{14}R^2$;
5. Homotungstates.... $W^5O^{16}R$;
6. Polytungstates..... $W^6O^{21}R^3$.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 3e série, t. XV, p. 49.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 475.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 54.

Les analyses sur lesquelles reposent ces formules n'ayant pas été communiquées dans leurs détails, il a paru utile de soumettre à une nouvelle étude les combinaisons nombreuses que forme l'acide tungstique avec les bases.

La matière première qui a formé le point de départ de toutes les préparations a été le wolfram de Zinnwald. Dix livres de ce minéral, débarrassées autant que possible de quarz et de mica, ont été réduites en poudre fine et digérées à chaud avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique.

L'acide tungstique ainsi obtenu a été lavé avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et a été dissous ensuite dans l'ammoniaque. La solution, séparée par le filtre du résidu insoluble, est colorée en jaune par l'oxyde de fer. Par l'évaporation à une douce chaleur, elle donne du tungstate d'ammoniaque cristallisé en belles aiguilles, et qu'on obtient parfaitement pur et incolore par plusieurs cristallisations. Les eaux mères fournissent une nouvelle quantité de cristaux. Quand on fait recristalliser le sel, il est nécessaire d'ajouter un peu d'ammoniaque.

Tungstate d'ammoniaque. — A la température ordinaire, le sel, dont on vient de décrire la préparation, est complétement inaltérable. A 100 degrés, il perd 3,78 pour 100 = 4 équivalents d'eau de cristallisation. Il se dissout difficilement et très-lentement dans l'eau. En moyenne, 1 partie de tungstate d'ammoniaque exige pour se dissoudre 26,1 parties d'eau à 10°,7, et 5,8 parties d'eau bouillante. Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse, il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme un sel plus soluble qui sera décrit plus loin. La composition du tungstate d'ammoniaque prismatique peut être exprimée par la formule

$$\dot{A}m^3\ddot{W}^7 + 6H = 3(AzH^4O), 7WO^3 + 6HO.$$

Il renferme :

	I.	II.	III.	$\dot{Am}^3\ddot{W}^7$
$\ddot{W}$.....	85,93	86,07	85,99	86,02
$\dot{Am}$.....	8,10	8,03.	»	8,26
$\dot{H}$.....	»	»	»	5,72
				100,00

M. Laurent avait rangé ce sel, à ce qu'il paraît, dans le type paratungstique, et représentait sa composition par la formule :

$$\ddot{W}^4\ddot{O}^{11}\dot{Am}^{\frac{14}{3}}\dot{H}^{\frac{2}{3}} + 3\dot{Aq}. \text{ (1)}.$$

On peut l'envisager comme formé par l'union de 2 molécules de bitungstate d'ammoniaque avec 1 molécule de tritungstate d'ammoniaque :

$$2\,\dot{Am}\,\ddot{W}^2 + \dot{Am}\,\ddot{W}^3 + 6\dot{H}.$$

MM. Svanberg et Struve ont décrit une combinaison semblable formée par l'acide molybdique, et qui renferme

$$\dot{Am}\,\ddot{Mo}^2 + \dot{Am}\,\ddot{Mo} + 3\dot{H}.$$

Lorsqu'on évapore à chaud une solution de tungstate d'ammoniaque, il ne s'en dépose pas d'aiguilles par le refroidissement, mais de petits cristaux transparents et fort brillants qui semblent appartenir au sixième système cristallin. Ces cristaux perdent 2 atomes d'eau à 100 degrés. Lorsqu'on les redissout dans l'eau, et qu'on fait évaporer la solution à une basse température, le sel cristallise de nouveau en aiguilles renfermant 6 équivalents d'eau de cristallisation. M. Laurent avait représenté sa composition par la formule

$$\ddot{W}^4\ddot{O}^{11}\dot{Am}^{\frac{10}{3}}\dot{H}^{\frac{2}{3}} + \dot{Aq}.$$

(1) Qui s'accorde aussi bien qu'on peut le désirer avec les analyses de M. Lotz. (A. W.)

D'après mes analyses, il est formé de

$$2\,\dot{A}m\,\ddot{W}^2 + \dot{A}m\,\dot{W}^3 + 3H.$$

MM. Wöhler et Anthon avaient indiqué qu'on pouvait préparer le tungstate d'ammoniaque en mélangeant des solutions chaudes de monotungstate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que M. Laurent fait observer qu'on n'obtient de cette manière qu'un sel double. Les cristaux qu'on obtient de cette manière renferment, en effet, de l'acide tungstique, de la soude et de l'ammoniaque.

Les sels suivants ont été obtenus par double décomposition avec le tungstate d'ammoniaque, cristallisé en aiguilles, et des sels neutres. Quelques-uns d'entre eux sont cristallins, comme le sel double de zinc; d'autres sont gommeux, comme le sel d'alumine et d'oxyde de nickel, la plupart cependant forment des précipités pulvérulents. Ces derniers possèdent la propriété de former avec l'eau pure une liqueur lactescente, qui ne s'éclaircit pas même au bout de plusieurs semaines. Lorsqu'on essaye de filtrer cette liqueur, elle passe d'abord trouble, et le précipité finit par obstruer les pores du filtre. De là, la nécessité de laver tous ces sels par décantation, ce qui entraîne une grande perte de substance. Récemment précipités, ils se dissolvent tous dans très-peu d'eau lorsqu'on y ajoute une goutte d'acide nitrique, comme Laurent l'a déjà observé. Au bout de quelque temps, cette solution se prend en une gelée ferme et colorée en blanc-jaunâtre. Avec l'acide chlorhydrique, ils se comportent de la même manière. Il est à remarquer cependant que le sel de plomb, celui d'argent et celui de mercure ne se dissolvent pas dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Après la calcination, la plupart d'entre eux sont jaunes de soufre, et se colorent davantage lorsqu'on les chauffe.

Tungstate de baryte, $Ba^3\,\ddot{W}^7 + 8\ddot{H}$. — Précipité blanc, pulvérulent, fusible au rouge vif, renfermant 8 équivalents d'eau de cristallisation, dont il perd 4 à 100 degrés.

Tungstate de strontiane. — Précipité pulvérulent, devenant incandescent lorsqu'on le chauffe à une température voisine du rouge, et renfermant à l'état sec $\dot{Sr}^3 \ddot{W}^7$.

Tungstate ammoniaco-magnésien. — Petits cristaux à faces rhombes, que l'on obtient en mélangeant des solutions chaudes de sulfate de magnésie et de tungstate d'ammoniaque. Ils se dissolvent difficilement dans l'eau. Ils renferment $2\,\dot{Mg}\ddot{W}^2 + \dot{Am}\ddot{W}^2 + 10\,\dot{H}$.

Tungstate de zinc et d'ammoniaque, $2\,\dot{Zn}\ddot{W}^2 + \dot{Am}\ddot{W}^2 + 13\,\dot{H}$. — Petites aiguilles d'eau blanc de neige, un peu solubles dans l'eau bouillante, se dissolvant facilement dans le tungstate d'ammoniaque, dans le sulfate de zinc, dans les acides phosphorique, oxalique, tartrique, perdant 8 atomes d'eau à 100 degrés.

Tungstate de cadmium et d'ammoniaque. — Précipité blanc volumineux qui renferme $\dot{Am}^3 \ddot{W}^7 + 4\,\dot{Cd}^3 \ddot{W}^7 + 35\,\dot{H}$.

Tungstate de manganèse, $2\,\dot{Mn}\ddot{W}^2 + \dot{Mn}\ddot{W}^3$. — Précipité blanc-jaunâtre gélatineux.

Tungstate de nickel, $2\,\dot{N}\ddot{W}^2 + \dot{N}\ddot{W}^3$. — Précipité vert qui se réunit en une masse gommeuse.

Tungstate de plomb, $2\,\dot{Pb}\ddot{W}^2 + \dot{Pb}\ddot{W}^3 + 10\,\dot{H}$. — Précipité blanc floconneux qui devient pulvérulent.

Le *tungstate d'alumine* forme un précipité blanc floconneux.

On a obtenu deux *tungstates de chrome* par double décomposition avec le chlorure de chrome et le tungstate d'ammoniaque. Ils renferment $\ddot{Gr}\ddot{W}^7$ et $\ddot{Gr}\ddot{W}^3$.

Le tungstate d'ammoniaque forme un précipité jaune-isabelle dans les sels de fer, et un précipité blanc floconneux dans les sels d'étain.

Tungstate d'ammoniaque octaédrique. — Ce sel a été découvert par M. Margueritte, qui lui a attribué la for-

mule

$$\dot{Am}\,\ddot{W}^3\,5\,HO.$$

Laurent le range dans le type métatungstique, et représente sa composition par la formule

$$W^3O^{10}Am^{\frac{2}{3}}H^{\frac{1}{3}} + 5Aq.$$

Il indique deux modes de préparation de ce sel; l'un d'eux consiste à ajouter de l'acide nitrique au sel ammoniacal ordinaire, à filtrer et à évaporer la liqueur. On peut remplacer avantageusement l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique. L'autre méthode consiste à faire bouillir pendant plusieurs jours une solution de tungstate d'ammoniaque ordinaire, et à l'évaporer ensuite en consistance sirupeuse.

Le nouveau sel cristallise en octaèdres aigus, à base carrée, qui se rapprochent beaucoup d'un octaèdre régulier. Les cristaux sont incolores et limpides. A l'air libre, ils s'effleurissent rapidement. Ils renferment $2\,(\dot{Am}\,\ddot{W}^4) + 15\,H$. A 100 degrés, ils perdent presque toute leur eau de cristallisation. Ce sel est très-soluble dans l'eau; à $+ 1°,5$, 1 partie de la combinaison $2\,(\dot{Am}\,\ddot{W}^4) + 15\,\dot{H}$ se dissout dans 0,84 partie d'eau, et la solubilité augmente rapidement avec la température. Cette circonstance est digne de remarque; car ce sel, si soluble dans l'eau, renferme plus d'acide tungstique insoluble dans l'eau que le sel cristallisé en prismes, qui est cependant beaucoup moins soluble, preuve évidente que les deux sels renferment chacun une modification différente de l'acide tungstique. Au reste, ils se comportent différemment avec les réactifs. Le sel prismatique $\dot{Am}^3\ddot{W}^7$ traité par un excès d'acide chlorhydrique ou nitrique, donne immédiatement un précipité blanc, qui devient jaune par l'ébullition, et qui ne se dissout que dans un très-grand excès d'acide. Le sel octaédrique $\dot{Am}\,\ddot{W}^4$ ne donne pas de précipité avec les acides, ni à froid ni à chaud. Ce n'est que par une ébullition prolongée qu'il laisse

déposer de l'acide tungstique jaune pulvérulent. Le sel $\dot{A}m\ddot{W}^4$ ne précipite ni les sels terreux ni les sels métalliques, à l'exception des sels mercureux et des sels de plomb. Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de tungstate d'ammoniaque $\dot{A}m\ddot{W}^4$ et de nitrate de plomb, la liqueur se prend, par le refroidissement, en un magma de cristaux, solubles dans beaucoup d'eau, et se déposant par l'évaporation spontanée en aiguilles soyeuses. Ce tungstate de plomb renferme probablement $\dot{P}b\ddot{W}^4 + 6\dot{H}$. Le tungstate d'ammoniaque $\dot{A}m\ddot{W}^4$ ne précipite pas le nitrate d'argent, mais le précipité se forme immédiatement lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. On peut supposer que, dans cette circonstance, l'ammoniaque transforme le sel ammoniacal octaédrique en sel prismatique $\dot{A}m^3\ddot{W}^7$. On a vérifié, en effet, par expérience, que cette transformation est possible.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur la polarisation circulaire produite par le chlorate de soude; par M. Marbach (1).

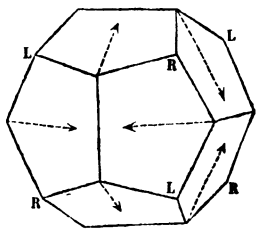
En étudiant les formes cristallines du chlorate de soude, M. Rammelsberg a constaté que cette substance peut offrir simultanément les deux espèces d'hémiédrie du système cubique, l'hémiédrie à faces parallèles et l'hémiédrie à faces inclinées. On y trouve, par exemple, les faces du

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, tome XCI, page 482, mars 1854.

tétraèdre combinées avec celles du dodécaèdre pentagonal. De là résulte une conséquence entièrement nouvelle et inattendue, l'existence de l'hémiédrie symétrique et *non superposable* dans le système cubique. Il est en effet évident qu'en combinant un dodécaèdre pentagonal successivement avec deux tétraèdres symétriquement placés, on obtient deux formes symétriques non superposables, et avec un peu d'attention on peut reconnaître dans ces formes les caractères de l'hémiédrie des substances douées d'un pouvoir rotatoire.

Dans un dodécaèdre pentagonal il y a huit sommets réguliers formés par trois arêtes identiques, et douze sommets irréguliers formés par des arêtes non identiques. Les huit premiers sommets peuvent eux-mêmes se diviser en deux groupes de la manière suivante. Si l'on conçoit un observateur ayant sa tête placée en un de ces sommets L ou R, *fig.* 1, et ses

Fig. 1.



pieds au centre du polyèdre, et si l'on abaisse sur les bases des pentagones qui se réunissent à ce sommet des perpendiculaires menées par les angles opposés, ces perpendiculaires seront dirigées de la droite à la gauche de l'observateur ou de sa gauche à sa droite, suivant qu'on considérera les sommets L ou les sommets R. En plaçant les faces du tétraèdre sur les sommets L ou sur les sommets R, on obtiendra deux combinaisons différentes symétriques, que M. Marbach désigne sous le nom de combinaison *gauche* et de combinaison *droite*. Suivant que les faces du tétraèdre ou les faces du pentagone domineront dans ces combinai-

sons, elles prendront les divers aspects représentés *fig.* 2, 3, 4 et 5. On peut obtenir de même des combinaisons gauches et droites du tétraèdre et de l'icositétraèdre trapézoïdal.

Fig. 2.

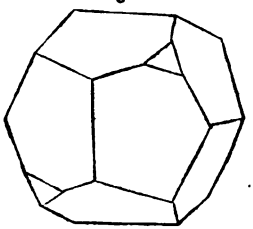


Fig. 3.

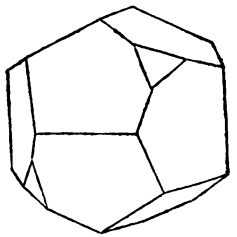


Fig. 4.

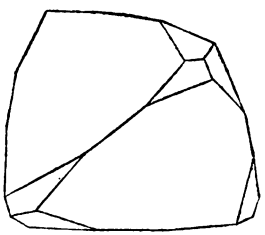
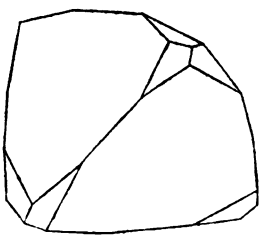


Fig. 5.



Dans les cristaux de chlorate de soude, la forme dominante est ordinairement le cube; les formes secondaires les plus communes sont le dodécaèdre rhomboïdal, le dodécaèdre pentagonal et le tétraèdre. Lorsque ces diverses formes existent simultanément sur un même cristal, chacune des faces cubiques est limitée par six arêtes (*fig.* 6 et 7),

Fig. 6

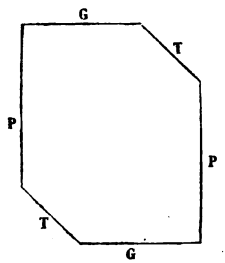
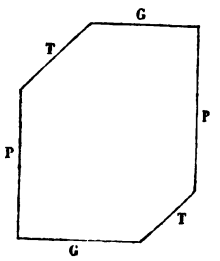


Fig. 7.



parmi lesquelles les arêtes G sont les intersections du cube et du dodécaèdre rhomboïdal, les arêtes P celles du cube et du dodécaèdre pentagonal, T celles du cube et du tétraèdre. Les arêtes peuvent d'ailleurs être disposées comme dans la *fig.* 6 ou dans la *fig.* 7; le premier cas est celui des cristaux *droits*, le second est celui des cristaux *gauches*.

Ces cristaux sont doués d'un pouvoir rotatoire, comme les substances qui, dans d'autres systèmes cristallins, présentent le même genre d'hémiédrie. Les cristaux gauches dévient le plan de polarisation à gauche, les cristaux droits le dévient à droite; la déviation est d'ailleurs la même dans les deux cas, savoir, d'environ 3° 3o′ par millimètre (1). Quelle que soit la direction de la lumière à l'intérieur du cristal, les phénomènes demeurent exactement les mêmes, et sous ce rapport les propriétés optiques des cristaux s'accordent avec la symétrie générale du système cubique.

Le chlorate de soude en dissolution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, lors même qu'on a eu soin de préparer la dissolution en faisant exclusivement usage de cristaux gauches ou de cristaux droits. Il est à présumer que l'arrangement moléculaire des cristaux se détruit dans l'acte de la dissolution, car une dissolution de cristaux d'une seule espèce, droits ou gauches, laisse indifféremment déposer des cristaux des deux espèces.

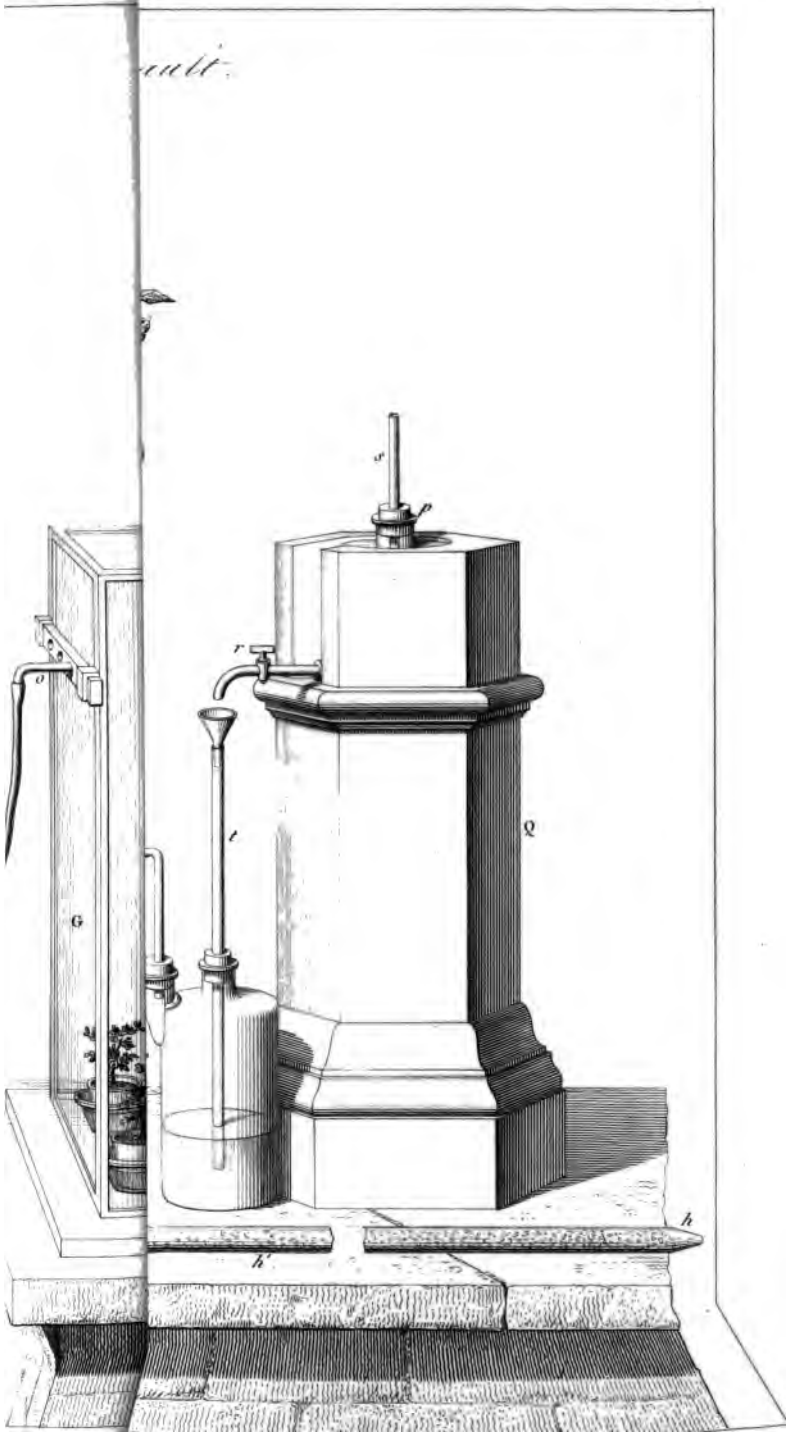
---

(1) M. Marbach a rencontré quelques échantillons dont le pouvoir rotatoire lui a semblé notablement plus faible; la déviation du plan de polarisation n'était que de 3 degrés par millimètre.

JOURS DU MOIS	Temps vrai. Barom. à 0°.	Ther-mom. extér. fixe et corr.	Ther-mom. tournant.	Temps vrai. Barom à 0°.	Ther-mom. extér. fixe et corr.	Ther-mom. tournant.	Temps vrai. Barom à 0°.	Ther-mom. extér. fixe et corr.	Ther-mom. tournant.	Temps vrai. Barom. à 0°.	Ther-mom. extér. fixe et corr.	Ther-mom. tournant.	Temps vrai. Barom. à 0°.	Ther-mom. extér. fixe et corr.	Ther-mom. tournant.	Thermomètre. Maxima.	Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	»	»	»	767,68	10,6	10,8	767,02	11,5	11,6	767,47	11,2	11,1	767,47	10,2	*10,3	766,92	11,5	9,2	11,8	8,6	Brumeux dep. le matin	N.
2	767,15	7,8	7,8	766,39	9,2	9,5	765,69	11,0	10,9	765,47	10,0	10,0	765,58	9,4	9,2	765,46	18,8	8,8	11,0	7,5	Brouillard épais.....	N. N. E.
3	762,67	10,8	11,0	762,78	8,6	8,7	762,69	10,2	10,0	763,59	8,5	8,2	764,53	5,8	5,6	765,07	4,6	4,4	12,1	8,0	Couvert; pluie fine....	N. O.
4	763,73	4,2	4,6	762,95	9,0	9,2	761,89	9,4	9,4	762,01	8,0	8,7	761,23	8,2	8,2	759,50	8,8	8,6	9,6	1,6	Couv.; quelq. éclaire.	O.
5	757,35	10,8	10,6	757,60	11,8	11,4	757,47	12,2	11,7	757,92	11,4	11,5	758,88	11,0	10,9	760,62	8,4	8,0	12,3	5,1	Couvert.....	O.
6	764,59	8,2	8,1	765,28	10,8	10,9	765,76	11,1	11,0	767,00	8,3	8,5	768,45	6,2	5,7	768,57	6,3	6,5	11,5	6,6	Très-nuageux.....	N. O. O.
7	770,30	8,6	8,8	770,06	10,4	10,3	769,76	10,6	10,5	769,42	9,7	9,8	769,28	8,0	7,6	768,32	6,4	6,0	11,0	6,0	Couvert.....	N. N. O.
8	766,36	6,1	6,3	764,94	8,2	8,5	762,88	9,2	9,0	761,75	8,5	8,6	760,75	8,3	8,5	759,15	8,4	8,5	9,7	4,2	Couvert; brouil. léger.	N. N. O.
9	758,21	6,9	7,0	758,46	6,4	6,5	759,14	6,6	6,9	760,85	4,4	4,4	762,41	3,1	3,4	763,05	1,5	1,3	7,3	6,5	Couv.; rares écl. au N.	N. O.
10	763,55	1,9	2,0	762,92	5,8	6,0	761,91	6,4	6,5	761,52	5,0	4,3	760,70	5,2	*5,0	759,94	5,3	6,8	6,8	—0,3	Le ciel se couvre.....	O. N. O.
11	755,88	9,9	9,4	757,11	10,4	10,1	758,54	10,0	9,8	760,24	8,4	8,0	761,43	6,2	6,0	761,24	6,2	*6,0	10,8	5,1	Découv.; nuages au N.	N. O.
12	762,11	6,8	6,8	762,31	8,0	7,9	762,05	7,9	7,5	762,98	6,4	6,2	763,45	5,8	5,5	763,55	5,2	5,1	8,6	5,8	Couv.; quelq. éclaire..	O. N. O.
13	762,41	3,8	3,8	761,98	5,7	5,5	759,96	4,6	4,5	759,24	2,4	4,1	758,26	1,8	3,0	756,19	1,8	3,4	5,6	3,4	Couv.; quelq. éclaire..	S. E.
14	750,21	0,5	0,0	748,59	1,1	—0,2	747,41	3,4	3,4	747,85	4,2	4,3	747,65	4,5	4,0	747,35	4,3	4,0	5,5	»	Couvert; neige.....	S. E.
15	742,02	8,0	7,3	740,31	9,2	8,4	739,11	8,7	7,4	738,09	8,6	7,7	736,84	8,4	*7,5	735,43	7,9	6,8	9,7	—0,2	Couv.; pluie av. l'obs .	S.
16	734,52	8,8	7,6	735,76	10,6	9,5	738,38	10,2	9,0	736,64	8,4	7,8	737,14	7,8	7,0	737,14	7,8	7,1	11,2	3,7	Très-nuageux	S.
17	737,59	8,3	7,1	737,25	9,4	8,5	737,32	9,7	8,5	737,66	7,1	6,4	738,54	5,2	4,7	739,70	4,2	3,6	10,2	7,6	Couvert.....	N. N. O.
18	742,38	3,2	2,3	743,12	4,0	3,0	744,11	2,4	1,7	745,83	1,6	1,0	747,32	1,6	1,5	747,76	1,6	1,1	4,6	2,8	Couvert.....	N. N. E.
19	752,85	1,4	1,4	753,53	3,1	2,7	753,53	3,4	2,7	754,62	3,0	2,7	755,64	2,2	2,0	755,49	0,6	0,8	3,6	0,5	Couvert.....	N. E.
20	756,20	0,8	0,2	755,95	2,5	1,9	755,88	2,5	1,9	756,26	2,1	1,6	757,00	2,0	1,5	756,47	1,4	1,5	3,1	0,2	Couvert.....	N. E.
21	755,12	—0,6	—1,3	755,41	0,2	—0,6	751,08	0,7	0,0	749,41	—1,2	—1,5	747,04	—0,3	—0,8	743,20	—0,6	—1,2	0,9	—1,1	Nuageux.....	N. E.
22	733,90	1,6	*0,8	731,51	4,0	3,5	732,01	5,6	4,8	733,87	2,2	1,0	734,40	1,5	1,3	735,11	1,1	1,0	5,7	—0,8	Couvert.....	O.
23	735,87	0,0	—1,7	733,02	1,4	0,4	733,45	2,2	1,4	733,14	2,6	*1,7	732,24	2,2	*1,1	731,96	2,2	1,5	2,6	—0,5	Couv.; brouill. ass. ép.	S.
24	734,31	2,3	*1,4	734,82	4,3	3,2	734,75	3,1	1,8	735,73	2,2	1,7	736,58	2,2	1,5	738,00	1,6	*0,9	4,8	0,9	Couvert; pluie.....	S. S. O.
25	742,94	1,4	0,7	743,85	3,6	2,2	744,57	3,5	2,5	745,42	1,3	0,8	746,93	1,4	0,6	747,87	2,0	1,4	4,6	1,3	Couvert.....	O. S. O.
26	751,52	2,2	1,5	752,59	2,5	1,4	753,07	2,6	1,7	754,07	1,8	0,9	755,08	1,6	1,0	755,55	1,5	0,9	3,5	1,7	Couvert.....	S. O.
27	756,09	1,1	0,4	756,09	1,8	0,9	755,43	1,9	0,8	755,85	0,0	—0,5	756,22	—1,4	—1,8	755,86	—1,6	—2,0	2,1	1,0	Couv.; brouil. tr.-léger	N
28	753,96	0,9	0,0	752,49	4,4	2,8	750,88	5,2	4,3	751,65	5,6	*4,4	749 99	5,4	4,9	748,80	5,7	4,7	»	—2,1	Couvert.....	S. O.
29	738,44	8,8	7,5	737,28	8,4	7,3	736,69	10,0	7,9	737,11	7,0	*5,8	739,18	6,4	5,8	741,22	6,4	5,9	10,8	5,6	Couv.; pluie av. l'obs .	O.
30	748,21	4,8	3,8	749,14	7,4	6,7	749,90	5,7	4,5	748,93	6,3	5,5	744,77	6,7	*5,8	742,01	10,3	9,3	8,0	4,2	Beau; quelq. nuages..	O.

Quantité d'eau recueillie pendant le mois : Cour, 63mm,90 ; terrasse. 54mm,17.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.


s
p
r
o
t
Q
G
h
h'

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE;

PAR MM. MARCELLIN BERTHELOT ET S. DE LUCA.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 16 octobre 1854.

Dans l'intention de préparer des combinaisons glycériques analogues à l'éther iodhydrique, nous avons examiné l'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine : les résultats de cette recherche seront indiqués à la fin de ce Mémoire; ils diffèrent jusqu'à un certain point de ceux auxquels les autres acides donnent naissance. Nous avons alors tenté d'obtenir des résultats plus nets et plus réguliers en faisant intervenir l'acide iodhydrique naissant suivant l'artifice communément employé dans la formation des éthers iodhydriques : on sait que l'on produit d'ordinaire cet acide en faisant réagir au sein des alcools l'iode et le phosphore. Après quelques essais entravés par la nature sirupeuse de la glycérine, nous avons cru préférable de recourir à l'iodure de phosphore cristallisé, PI^2.

Cet iodure a donné naissance à des produits imprévus, mais peut-être aussi dignes d'intérêt que les substances que nous cherchions à préparer. En effet, l'iodure de phosphore, PI^2, ne correspond pas aux composés oxygénés du phosphore; par suite, il exerce sur la glycérine une action réductrice, et, sans changer le carbone renfermé dans l'équivalent de cette substance, il s'empare d'une partie de son oxygène, et détermine la séparation du reste à l'état d'eau. La glycérine, $C^6H^8O^6$, produit ainsi le propylène, C^6H^6, et ses composés.

On trouve par là un procédé facile pour reproduire à volonté et préparer en abondance ce nouveau carbure d'hydrogène gazeux. Ce corps a déjà été signalé par MM. Rey-

nolds, Cahours et Hoffmann (1), comme formé dans la décomposition au rouge de l'huile de pomme de terre, de l'acide valérique, de l'acide pélargonique, etc. Son existence a été conclue de la formation des composés chlorés et bromés correspondants. Mais le gaz lui-même n'a point encore été isolé à l'état de pureté.

Nous n'avons pas besoin d'insister sur les réactions nombreuses auxquelles ce gaz peut donner naissance; on sait combien est riche la classe des combinaisons formées par le gaz oléfiant, C^4H^4, homologue immédiat du propylène, C^6H^6.

En résumé, le présent Mémoire comprend :

1°. L'étude de la réaction qu'exerce l'iodure de phosphore sur la glycérine;

2°. L'examen du propylène iodé, C^6H^5I, le produit essentiel de cette réaction;

3°. La préparation du gaz propylène, C^6H^6;

4°. L'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine.

I. — *Réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine.*

Si l'on mélange dans une cornue une partie d'iodure de phosphore cristallisé, PI^2 (2), et une partie de glycérine sirupeuse (3), une réaction très-vive ne tarde pas à se dé-

---

(1) *Jahresb.* von J. Liebig, für 1849, 426, et für 1850; 494 (Reynolds); 492 et 496 (Cahours); 396 (Hoffmann).

(2) Ce corps se prépare par la méthode de M. Corenwinder : on dissout une partie de phosphore dans du sulfure de carbone rectifié; on ajoute peu à peu 8 parties d'iode, et on évapore le dissolvant au bain-marie dans un courant d'acide carbonique sec.

(3) Voici comment nous purifions la glycérine brute (fabrication des bougies) : nous étendons le produit sirupeux de 2 volumes d'eau et nous le faisons bouillir pendant deux ou trois jours avec l'oxyde de plomb, jusqu'à ce qu'un échantillon traité par l'hydrogène sulfuré, puis étendu d'eau et agité avec de l'éther froid, ne cède rien à ce liquide : ce que l'on constate en évaporant l'éther. Alors, on filtre toute la masse, et, après un traitement suffisant par l'hydrogène sulfuré, on évapore rapidement à feu nu, jusqu'à ce que le thermomètre marque 160 degrés. La glycérine ainsi purifiée retient encore 1 à 2 centièmes de matières salines.

clarer : un gaz se dégage ; deux liquides distillent ; une partie de la matière reste dans la cornue.

Le gaz est du propylène, C^6H^6.

Les deux liquides sont de l'eau et du propylène iodé, C^6H^5I.

La matière qui reste dans la cornue est formée de glycérine non décomposée, d'iode, d'une substance iodurée très-peu abondante, d'acides oxygénés du phosphore et d'une trace de phosphore rouge.

La température développée dans cette réaction a été déterminée deux fois : elle n'a pas paru dépasser 80 à 100 degrés. Elle varie d'ailleurs avec la vivacité de la réaction ; celle-ci a parfois besoin d'être commencée, et surtout terminée à l'aide d'une douce chaleur. Elle doit être exécutée sur 50 à 100 grammes au plus, et dans une cornue un peu grande.

Après avoir reconnu par l'analyse la nature des substances formées, nous avons cherché dans quelles proportions relatives ces divers corps se produisent ; la connaissance de ces proportions nous a conduits à établir la nature réelle de la réaction.

1°. *Iodure de phosphore ; propylène iodé ; eau.* — Pour 1 équivalent d'iodure de phosphore et des poids variables de glycérine, on obtient 1 équivalent de propylène iodé, et environ 4 équivalents d'eau. C'est ce qui résulte du tableau suivant :

SUBSTANCES EMPLOYÉES.		PRODUITS OBTENUS.		OBSERVATIONS.
Iodure de phosphore.	Glycérine.	Propylène iodé.	Eau.	
100 parties	200	58,8	9,2	Point de matière noire dans la cornue.
100 »	100	59,6	10,4	
100 »	100	59,6	10,8	Une matière noire se forme dans la cornue.
100 »	64	61,2	11,6	
100 »	57	64,0	15,0	
100 parties	"	58,8	12,4	Selon le calcul.

Chacune de ces expériences a été faite avec 25 grammes d'iodure de phosphore.

On voit dans ce tableau que pour un même poids, 100, d'iodure de phosphore, et des poids de glycérine compris entre 200 et 57, on obtient 59 à 64 parties de propylène iodé, et 9 à 15 parties d'eau, résultats qui conduisent en moyenne aux rapports atomiques indiqués.

Au-dessous de 57 parties de glycérine, le propylène iodé diminue rapidement et sa production devient irrégulière; l'apparition des matières noires, même avant ce terme, indique d'ailleurs un changement dans la réaction. Nous y reviendrons tout à l'heure; nous donnons seulement ici la suite du tableau qui précède, afin d'établir ce que nous venons d'annoncer :

SUBSTANCES EMPLOYÉES.		PRODUITS OBTENUS.		OBSERVATIONS.
Iodure de phosphore.	Glycérine.	Propylène iodé.	Eau.	
100 parties	54,0	54,0	9,6	
100 »	48,0	48,4	11,2	
100 »	43,2	49,4	11,0	
100 »	33,3	39,3	"	
100 »	27,0	34,3	6,7	Le propylène iodé est mélangé avec une autre substance.
100 »	20,0	26,7	4,7	

2°. *Propylène.* — Pour obtenir 1 équivalent de propylène gazeux, il faut employer de 9 à 18 équivalents d'iodure de phosphore. C'est ce que montre le tableau suivant :

SUBSTANCES EMPLOYÉES.		PROPYLÈNE OBTENU.
Iodure de phosphore.	Glycérine.	
gr	gr	cc
10	3,3	40
10	4,0	57
10	10,0	66
10	20,0	56
10	20,0	42
10	30,0	45
10	30,0	52
10	33,0	60
10	40,0	78
10	40,0	74
10	120,0	81

D'après ces nombres, le volume du propylène varie, mais il dépend surtout du poids de l'iodure de phosphore; tandis que la glycérine change de 3gr,3 à 120 grammes, le propylène varie simplement de 40 à 81 centimètres cubes.

Pour préparer par cette voie 1 litre de propylène, il faut de 125 à 250 grammes d'iodure de phosphore.

Dans tous les cas, la production du propylène est un phénomène secondaire et limité. Elle résulte sans doute de quelque réaction accessoire agissant dans le même sens que la réaction principale (formation du propylène iodé).

3°. *Glycérine.* — La matière restée dans la cornue varie de nature avec les proportions relatives d'iodure de phosphore et de glycérine. Si l'on fait réagir sur 100 parties d'iodure 100 parties ou plus de glycérine, les produits sont en général ceux indiqués plus haut : la glycérine avec ses caractères et sa composition en forme la plus grande masse. Vient-on à employer, pour 100 parties d'iodure, 64 parties

de glycérine ou moins, la substance restée dans la cornue est noire, fixe, insoluble dans les divers dissolvants. Cette substance noire peut même quelquefois se produire quand le poids de la glycérine est égal à celui de l'iodure de phosphore. Aussi la proportion précise de glycérine nécessaire pour en éviter la formation ne saurait être cherchée. Toutefois, le point vers lequel s'opère ce changement paraît compris entre 100 et 64 parties de glycérine : alors même que la glycérine est réduite à 57 parties, la réaction fournit encore la même quantité d'eau et de propylène iodé; aussi avons-nous cru pouvoir adopter comme limite théorique de la réaction les rapports suivants : 2 équivalents de glycérine (64 parties), pour 1 équivalent (100 parties) d'iodure de phosphore.

Nous avons dit que, si l'on fait réagir poids égaux de glycérine et d'iodure de phosphore, la substance restée dans la cornue est surtout formée par de la glycérine. Cette glycérine est en partie libre et en partie unie à des acides oxygénés du phosphore. Nous n'avons pu l'en dégager assez complétement pour la doser, malgré des traitements réitérés par l'oxyde de plomb. Toutefois les sels ainsi formés par cet oxyde n'ont paru contenir aucun principe organique nouveau. Quant à la glycérine, nous l'avons retirée de ce mélange en proportion considérable, purifiée par l'hydrogène sulfuré et analysée; elle a fourni dans deux opérations distinctes :

	I.	II.
C.....	38,6	39,5
H.....	8,7	8,3

La formule, $C^6H^8O^6$, exige :

C.....	39,1
H.....	8,7

Cette glycérine présentait les propriétés ordinaires : état, saveur, fixité relative, solubilité dans l'eau et dans l'alcool

absolu, précipitation partielle de la dernière solution par son volume d'éther, etc. Seulement elle produisait, en quantité notable, des cendres iodurées, lesquelles ont été déduites.

Les analyses qui précèdent étaient essentielles pour établir que la réaction ne donne pas lieu à une quantité notable de quelque principe carboné autre que ceux indiqués plus haut.

4°. *Iode.* — Pour évaluer l'iode resté dans la cornue sous diverses formes, nous avons fait une opération spéciale sur 25 grammes d'iodure de phosphore et 25 grammes de glycérine. Nous avons ainsi trouvé :

Dans la partie volatile.	Iode contenu dans le propylène iodé.....		11,2
Dans la partie fixe.	Iode resté en solution dans la glycérine et précipitable par le nitrate d'argent après un traitement par l'acide sulfureux.....	5,8	11,4
	Iode contenu dans une substance iodurée noirâtre et insoluble, mais destructible à froid par SO^2.	5,4	
	Iode contenu dans un composé stable mêlé à la glycérine et non précipitable par le nitrate d'argent.	0,2	
	Total de l'iode dosé.....		22,6
Or, d'après le calcul, 25 grammes d'iodure de phosphore renferment en iode.....			22,3

Ainsi la moitié de l'iode est restée dans la cornue.

D'après le volume d'acide sulfureux employé dans l'expérience précédente, cet iode peut être considéré comme se trouvant à l'état libre ou sous une forme très-voisine de cet état (1).

(1) Une petite partie de l'iode forme un composé stable spécial, indiqué plus haut. Ce composé a été extrait par la potasse et l'éther. C'est un liquide

5°. *Phosphore rouge.* — En ce qui touche les composés du phosphore, nous nous sommes bornés à vérifier que la quantité de ce métalloïde mise à nu sous forme de phosphore rouge était très-minime et négligeable. Elle croît avec la glycérine. La nature du phosphore rouge a d'ailleurs été vérifiée. Voici les nombres trouvés :

SUBSTANCES EMPLOYÉES.		PHOSPHORE ROUGE obtenu.
Iodure de phosphore.	Glycérine.	
10	10	trace.
10	20	0,007
10	30	0,017
10	40	0,038
10	120	0,120
10	120	0,140

Si l'iodure est mélangé incomplétement avec la glycérine, le phosphore rouge est plus abondant.

D'après ces diverses déterminations, la réaction principale qu'exerce l'iodure de phosphore sur la glycérine paraît devoir se représenter par l'équation suivante :

$$PI^2 + 2C^6H^8O^6 = C^6H^5I + 4HO + I + (C^6H^8O^6 + PO^3 - HO) \quad (1).$$

Ainsi la production du propylène iodé est due à une action réductrice exercée directement par l'iodure de phosphore sur la glycérine. De telles réductions sont rares en chimie organique : aussi avons-nous cru devoir multiplier les expériences pour nous expliquer nettement à nous-mêmes la nature réelle du phénomène.

---

sucré, sirupeux, fixe, semblable à l'iodhydrine (*voyez* plus loin, IV); sa densité est égale à 1,54; il laisse 1 pour 100 de cendres, et renferme :

$$C = 33,8, \quad H = 6,1, \quad I = 43,8.$$

(1) La parenthèse représente les composés oxygénés du phosphore mélangés et combinés avec l'excès de glycérine.

On remarquera que le propylène iodé renferme tout le carbone de la glycérine disparue : or il contient 6 équivalents de carbone, comme la glycérine dans la formule établie par M. Pelouze. Cette réaction apporte donc à cette formule une nouvelle confirmation.

En raison de ce rapprochement, la formation du propylène iodé, et consécutivement du propylène (*voir* plus loin, page 271), constitue une réaction caractéristique de la glycérine. Elle permettra de constater avec certitude la nature de cette substance parfois difficile à distinguer d'autres matières fixes, sucrées et sirupeuses, fort communes dans les produits naturels. Nous avons fait quelques expériences relatives à ce caractère spécial de la glycérine : le sucre, l'amidon, la mannite, réagissent sur l'iodure de phosphore sans former de propylène iodé. Toutefois la glycérine doit être à peu près pure pour donner lieu à ce composé : mêlée avec neuf fois son poids de sucre, elle n'a fourni aucun résultat. Quand elle est pure, 1 gramme ou même beaucoup moins suffisent pour obtenir du propylène iodé, puis, à l'aide de ce corps, du propylène gazeux parfaitement caractérisé.

II. — *Du propylène iodé.*

Nous avons fait une étude spéciale du propylène iodé, le produit essentiel de la réaction que nous venons de décrire.

Le propylène iodé, C^6H^5I, forme la presque totalité du composé volatil. Pour l'obtenir pur, on distille ce composé, et on recueille séparément ce qui passe à 101 degrés.

La substance ainsi obtenue donne à l'analyse, sur 100 parties :

C.....	21,5
H.....	3,2
I.....	75,7
	100,4

La formule C^6H^4I exige :

C.....	21,4
H.....	3,0
I.....	75,6
	100,0

C'est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur éthérée, puis alliacée. Sa saveur présente d'abord un goût sucré, puis elle irrite les gencives. Incolore au moment de sa préparation et demeurant tel dans l'obscurité, il se colore et rougit rapidement par l'action de l'air et de la lumière ; il répand alors des vapeurs extrêmement irritantes, dont les propriétés rappellent celles de la moutarde.

Sa densité est égale à 1,789 à 16 degrés.

Ce corps présente diverses réactions intéressantes dont nous poursuivons l'étude. Nous indiquerons dès à présent avec détails l'action qu'exerce sur lui l'ammoniaque, et nous terminerons en montrant comment le propylène iodé fournit le moyen d'obtenir en abondance le propylène.

1. L'ammoniaque décompose le propylène iodé et forme de l'iodhydrate de propylammine (ou d'un alcali isomère). En effet, le propylène iodé se dissout au bout de 40 heures de contact à 100 degrés dans l'ammoniaque aqueuse; une pellicule huileuse différente du propylène iodé, mais non examinée, nage à la surface de cette solution. Nous avons ajouté de la potasse au liquide aqueux, et nous l'avons distillé, en condensant les vapeurs dans l'acide chlorhydrique. L'acide évaporé à sec, nous avons traité le résidu fixe par l'alcool ordinaire, évaporé à sec de nouveau, et repris par l'alcool absolu froid. L'alcool évaporé a laissé un chlorhydrate fusible et déliquescent. Nous avons redissous cette substance dans une petite quantité d'eau, nous avons ajouté du bichlorure de platine concentré, et nous avons fait cristal-

liser dans l'eau bouillante le précipité formé. Des aiguilles jaunes se sont déposées, et ont été analysées, après lavage et dessiccation dans le vide. Nous avons trouvé :

	1re préparation.	2e préparation.		
	I.	I.	II.	III. (1)
C.....	13,2	13,0	»	13,1
H.....	3,9	3,8	»	3,8
Pt.....	»	37,5	37,9	37,6

Ces analyses conduisent à la formule suivante :

$$C^6H^9Az,\ HCl,\ PtCl^2,$$

laquelle exige :

C.....	13,6
H.....	3,8
Pt.....	37,3

Le sel de platine qui précède, chauffé légèrement avec de la potasse, se décompose tout à coup. On obtient par là :

1°. Un gaz formé de l'air des appareils et d'une vapeur inflammable, d'une odeur rappelant l'ammoniaque et la marée, très-soluble dans l'eau, s'en dégageant par l'ébullition.

2°. Un liquide constitué par une solution aqueuse très-alcaline, d'une odeur analogue à la précédente, entrant

(1) Cette dernière analyse a été exécutée de la manière suivante : On a chauffé au rouge de l'oxyde de cuivre dans un tube ouvert par les deux bouts ; par un des bouts était dirigé un courant d'oxygène pur et sec. Un certain espace séparait de l'oxyde de cuivre l'orifice d'entrée de l'oxygène. Après un temps suffisant, on adapta à l'extrémité opposée les vases ordinaires destinés à recueillir l'eau et l'acide carbonique, et on glissa par l'autre bout une nacelle de platine renfermant le sel pesé. Puis on a chauffé au rouge cette nacelle sans interrompre le courant d'oxygène. Ce mode d'opérer permet de doser l'hydrogène avec une grande exactitude; il fournit d'ailleurs sur un même échantillon le carbone, l'hydrogène et le platine; il s'applique fort bien aux substances fixes et pas trop carburées.

en ébullition, soit qu'on la porte à 50 ou 60 degrés, soit qu'on y ajoute des morceaux de potasse. Elle dégage par là une vapeur ammoniacale inflammable.

D'après ces faits, l'ammoniaque en réagissant sur le propylène iodé produit un alcali particulier (1) : cet alcali se représente par la formule

$$C^6H^9Az.$$

Son analyse, ses propriétés et son origine conduisent à le regarder comme de la *propylammine*.

La formation d'un alcali représenté par la formule

$$C^6H^9Az,$$

au moyen du propylène iodé et de l'ammoniaque, mérite quelque attention. En effet, cet alcali ne saurait résulter de l'union pure et simple du propylène iodé, C^6H^5I, avec l'ammoniaque. Cette union fournirait l'alcali, C^6H^7Az, analogue à la formylammine, C^2H^3Az, et à l'acétylammine, C^4H^5Az, découvertes récemment par M. Cloëz (2) dans la réaction du gaz oléfiant bromé, C^4H^3Br, sur l'ammoniaque. C'est une réaction analogue que nous cherchions à produire; mais l'alcali que nous avons obtenu ne ressemble à ces corps ni par sa composition ni par ses propriétés. En effet, la formylammine et l'acétylammine sont volatiles, l'une au-dessus de 100 degrés, la seconde vers 200 degrés. Il semble donc que le composé correspondant dans la série du propylène devrait bouillir au-dessus de 200 degrés (3), tandis que

(1) Les expériences qui précèdent ont été faites en présence d'un excès d'ammoniaque. Nous avons renversé cette condition et fait agir à 100 degrés quelques gouttes d'une solution aqueuse d'ammoniaque sur une très-forte proportion de propylène iodé. L'eau a perdu par là toute réaction alcaline, sans pourtant acquérir une réaction acide; il s'est formé des cristaux d'iodhydrate d'ammoniaque mêlé avec l'iodhydrate de l'alcali qui précède.

(2) *Institut*, 1853, page 213.

(3) Si ce composé était analogue à la pipéridine de M. Cahours, $C^{10}H^{11}Az$, volatile à 106 degrés, sa volatilité ne présenterait rien d'anormal.

notre alcali est extrêmement volatil et se rapproche des alcalis de M. Würtz.

D'ailleurs, le sel de platine de l'alcali $C^6 H^7 Az$ renfermerait :

C.....	13,7
H.....	3,0
Pt.....	37,6

Le sel de platine de l'alcali $C^6 H^9 Az$ contient, d'après le calcul :

C.....	13,6
H.....	3,8
Pt.....	37,2

La différence essentielle entre ces deux formules réside dans l'hydrogène : l'une répond à H = 3,0, l'autre à H = 3,8.

Aussi avons-nous déterminé cet élément avec un soin tout spécial, et, dans une des analyses, par une méthode particulière. Nous avons obtenu :

I.		II.		III.	
H.....	3,9	H.....	3,8	H.....	3,8

Ces nombres, joints aux propriétés du corps, nous ont paru en fixer la formule.

Cette formation de l'alcali $C^6 H^9 Az$ par le propylène iodé et l'ammoniaque, semble exiger que le premier corps subisse une décomposition spéciale et donne naissance, à côté de cet alcali, à des composés moins hydrogénés qu'il ne l'est lui-même. Nous n'avons pas fait une étude complète de cette réaction; toutefois nous avons observé un composé particulier, dont la formation pourrait peut-être servir à l'expliquer. Voici comment s'isole ce composé :

A la solution aqueuse de potasse employée pour mettre en liberté l'alcali $C^6 H^9 Az$, nous ajoutons peu à peu de l'acide chlorhydrique en très-léger excès, puis nous évaporons au bain-marie. Il se sépare par là de longues aiguilles d'un noir violacé, semblable au permanganate de potasse.

Ces cristaux chauffés fondent et se décomposent en dégageant de l'iode et des vapeurs inflammables; ils laissent un charbon combustible sans résidu. Ils sont insolubles dans l'eau, très-légèrement solubles dans une solution chaude d'iodure de potassium, peu ou point solubles dans le sulfure de carbone. L'alcool absolu et l'éther les dissolvent en petite quantité. Nous les avons fait cristalliser dans l'éther, puis analysés; mais deux préparations ont donné des nombres fort différents malgré l'apparence identique du composé.

Voici ces nombres :

	I.	II.	
C.....	26,0	23,0	
H.....	4,1	2,4	
Az.....	1,5	0,3	
I.....	61,6	69,8	
O.....	6,8	4,5	(1)
	100,0	100,0	

2. L'acide nitrique fumant détruit instantanément le propylène iodé en précipitant l'iode.

3. L'acide sulfurique, sans action à froid, le charbonne à chaud, en développant une petite quantité de gaz. Ce gaz, recueilli sur l'eau, brûle en formant 3 volumes d'acide carbonique, et en absorbant 4 $\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène ; il est facilement absorbable par l'acide sulfurique ordinaire: c'est donc du propylène, C^6H^6.

Cette transformation du propylène iodé en propylène se

---

(1) La formule dont ce dernier composé, presque exempt d'azote, se rapproche le plus est la suivante : C^6H^4IO.

Elle exige :

$$C = 20,6;\quad H = 2,3;\quad I = 72,6;\quad O = 4,5.$$

On aurait d'ailleurs :

$$2C^6H^5I + AzH^3 + HO = C^6H^9Az,\ HI + C^6H^4IO.$$

Ce qui expliquerait la formation de la propylammine.

Nous mentionnons ces formules, sans les proposer.

produit d'une manière plus simple et plus régulière par l'action de l'hydrogène naissant. En effet, si l'on introduit du propylène iodé dans une fiole contenant un peu de zinc et d'acide sulfurique dilué, et si l'on chauffe légèrement, le propylène iodé est décomposé, et le gaz qui se dégage renferme un quart de propylène. Voici la formule de cette réaction :

$$C^6H^5I + 2Zn + HO = C^6H^6 + ZnI + ZnO.$$

Ce procédé permet d'obtenir le propylène au moyen du propylène iodé, c'est-à-dire de substituer l'hydrogène à l'iode.

5. Une telle substitution inverse peut être réalisée d'une manière plus avantageuse en faisant intervenir les affinités toutes spéciales du mercure pour l'iode. En effet, si l'on place dans une éprouvette, sur le mercure, un peu de propylène iodé, d'eau et d'acide sulfurique, ou mieux d'acide chlorhydrique concentré (1), le mercure s'attaque, et un gaz ne tarde pas à se dégager. Ce gaz est du propylène pur, C^6H^6. La réaction continue d'elle-même jusqu'à destruction complète du propylène iodé.

On peut ainsi transformer en propylène jusqu'aux $\frac{9}{10}$ du propylène iodé pur. La réaction est la suivante :

$$C^6H^5I + HCl + 4Hg = C^6H^6 + Hg^2I + Hg^2Cl.$$

Elle permet d'obtenir en abondance le gaz propylène à peine connu jusqu'à ce jour.

D'après cette formule, 100 grammes de propylène iodé doivent faire disparaître 238 grammes de mercure. L'expérience a été faite avec 100 grammes de propylène iodé et 500 grammes de mercure; après réaction, 250 grammes de mercure inattaqués ont pu être isolés, une petite quantité

(1) L'eau pure ou mêlée d'acide acétique nous a paru n'exercer aucune action tranchée.

thode de M. Dumas. Le ballon était muni de deux pointes ; par l'une d'elles arrivait le courant gazeux :

Température de l'air.....	6°
Température du gaz.....	0°
Baromètre.....	0^{m},7555
Excès de poids du ballon plein de gaz...	0^{gr},261
Excès de poids du ballon plein d'eau...	390^{gr},5

III. Les deux données qui précèdent suffisent pour établir la formule

$$C^6 H^6.$$

Elles sont confirmées, 1° par la formation directe du gaz au moyen du propylène iodé, $C^6 H^5 I$; 2° par l'analyse de l'iodure de propylène, $C^6 H^6 I^2$ (*voir* plus loin, page 278).

Les analyses eudiométriques ci-dessus ont été exécutées d'une part sur le gaz préparé directement par la glycérine et l'iodure de phosphore, de l'autre sur le gaz obtenu au moyen du propylène iodé.

La densité a été déterminée sur le gaz préparé par le dernier procédé.

3. Voici quelles propriétés nous avons observées dans l'étude du propylène.

Ce gaz, à l'état de pureté, possède une odeur particulière, comme phosphorée, et analogue à certains égards à celles des grèves marines. Cette odeur se confond avec celle du gaz oléfiant purifié. La saveur de ce gaz est douceâtre et suffocante.

Refroidi à — 40 degrés, le propylène ne change pas d'état; mais il s'est liquéfié dans le tube de compression, imaginé par l'un de nous et décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX. Nous rappellerons seulement que le gaz est contenu dans la pointe effilée d'un tube de verre épais, rempli de mercure et fermé à la lampe : c'est la dilatation du mercure chauffé qui comprime le gaz. Quel-

ques centimètres cubes d'un gaz suffisent pour en examiner sans aucun danger la liquéfaction (1). Nous avons observé que dans un tube de ce genre rempli complétement de mercure à 100 degrés, le propylène s'est liquéfié à 103 degrés (2). La pression nécessaire pour produire cette liquéfaction nous paraît comprise entre celle qu'exige le gaz ammoniac et celle qui condense l'acide carbonique; en effet, dans les mêmes circonstances que ci-dessus, le gaz ammoniac se liquéfie quand le bain atteint 100 degrés, et l'acide carbonique quand le même bain est porté à 106 ou 107 degrés.

4. Nous avons pensé qu'il y aurait quelque intérêt à examiner l'action des dissolvants sur le propylène, et à la comparer à celle qu'ils exercent sur le gaz oléfiant.

Voici le tableau des résultats que nous avons obtenus :

---

(1) Voici quelques simplifications au procédé décrit *loco citato*. On remplit avec le gaz bien pur un flacon, on ferme ce flacon par un bouchon de liége percé d'un petit trou; c'est par ce trou que l'on fait pénétrer la pointe ouverte du tube de compression. On chauffe doucement à feu nu le bain-marie dans lequel plonge ce tube, ce qui est plus commode que d'y faire arriver un courant d'eau chaude.

(2) C'est la température du bain dans lequel le tube était chauffé. La température de la pointe renfermant le propylène était égale à 10 ou 15 degrés.

DISSOLVANTS EMPLOYÉS.	GAZ OLÉFIANT C^4H^4 (renfermant 2 pour 100 de gaz étrangers).	PROPYLÈNE C^6H^6				OBSERVATIONS.
		pur ($p.C^6H^5I$).	renfermant 2 pour 100 d'air ($par\ C^6H^5I$).	renfermant 7 p. 100 d'air (par la glycérine).	renfermant 55 p. 100 d'air (par la glycérine).	
Eau	1 vol. absorbe $^1/_9$	1 vol. absorbe "	1 vol. absorbe Entre $^1/_6$ et $^1/_{10}$	"	"	Cette solution additionnée d'une liqueur saturée de sulfate de soude ne dégage rien ; dégage le gaz par l'ébullition.
Alcool ordinaire	1 volume.	"	6 vol.	"		L'addition d'eau dégage les 2/5 du gaz.
Alcool absolu	1 vol.	12 à 13 v.	"	7 vol.	"	
Alcool amylique	1 vol $^1/_2$	"	8 vol.	"	"	L'ébullition dégage le gaz.
Oléine	1 v. environ.	"	8 à 10 vol.	"	"	La chaleur dégage le gaz.
Ac. acétique cristallisable.	1 vol. $^1/_4$	"	6 vol. environ.	"	"	L'addition de 1 volume d'eau dégage un tiers du gaz.
Essence de térébenthine	près de 2 vol.	18 vol.	15 vol.	16 vol.	4 vol.	
Cu^2 Cl acide	5 v. au moins.	"	3 vol. environ.	2 vol.	1 vol.	L'ébullition dégage le gaz.
Éther	3 vol. environ.	17 vol.	16 vol.	13 à 14 v.	5 vol.	L'addition d'une quantité d'eau suffisante dégage une partie du gaz
Sulfure de carbone	près de 2 vol.	Plus de 13	Entre 12 et 8 v.	10 v. env.	"	
Chloroforme du commerce.	3 vol. $^1/_3$	"	17 vol.	18 vol.	"	
Benzine cristallisable	3 vol.	"	Plus de 13 vol.	"	"	

Le propylène pur (3e colonne) était entièrement absorbable par l'acide sulfurique : il avait été refroidi au préalable à — 40°. Les trois autres échantillons n'avaient pas subi cette dernière purification.

Les solubilités qui précèdent ont été déterminées en agitant simplement le gaz dans un tube gradué sur le mercure avec plusieurs proportions successives de chaque dissolvant. Il a été tenu compte, autant que possible, de la tension des liquides volatils par des expériences directes et immédiates faites en introduisant ces liquides dans un volume connu d'air, puis en mesurant l'accroissement de ce volume. Enfin, dans le cas où les gaz examinés étaient mêlés de gaz étrangers, nous n'avons fait entrer en ligne que les solubilités obtenues en dissolvant graduellement une grande partie du gaz. Si l'on pousse trop loin l'action des dissolvants, la présence des gaz étrangers diminue beaucoup la solubilité, comme le montre la sixième colonne.

Les diverses conditions expérimentales qui précèdent ne sauraient conduire qu'à des approximations grossières; toutefois, même dans ces limites, les expériences présentent quelque intérêt. En effet, le fait principal qui résulte du tableau précédent, c'est la grande solubilité du propylène dans les liquides organiques employés. Le gaz oléfiant est déjà plus soluble que ne le sont la plupart des gaz neutres; mais le propylène l'est incomparablement davantage : il se rapproche à cet égard de la nature des vapeurs facilement condensables. Cet accroissement de solubilité se manifeste d'une manière curieuse et régulière, et le propylène est environ six à huit fois aussi soluble que le gaz oléfiant dans un quelconque des liquides organiques examinés.

5. Les analogies entre le propylène et le gaz oléfiant s'observent non-seulement dans la composition et les propriétés physiques de ces gaz, mais aussi dans les composés variés auxquels ils donnent naissance.

Ainsi le propylène est facilement absorbé par le brome; il s'unit à l'iode; il se combine aisément avec l'acide sulfu-

rique fumant et même concentré. L'acide sulfurique mêlé de 2 volumes d'eau absorbe, par une agitation médiocre, $\frac{1}{7}$ de son volume de propylène. L'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique sirupeux, dans les mêmes conditions, ne l'absorbent que faiblement.

Les composés chlorés et bromés du propylène ont été annoncés par MM. Reynolds et Cahours : nous n'avons pas cru devoir en aborder l'étude ; mais nous avons préparé l'iodure de propylène.

Si l'on introduit un peu d'iode dans un flacon rempli de propylène, et si l'on expose le mélange au soleil pendant une heure, il s'y forme rapidement un liquide très-lourd que l'on purifie en l'agitant avec de la potasse : c'est l'iodure de propylène, $C^6 H^6 I^2$. Ce liquide renferme

C.....	12,4
H.....	1,9
I.....	85,8
	100,1

La formule $C^6 H^6 I^2$ exige :

C.....	12,2
H	2,0
I.....	85,8
	100,0

Cette composition confirme la formule assignée au propylène gazeux.

L'iodure de propylène s'obtient également en chauffant dans un flacon au bain-marie vers 50 à 60 degrés le propylène avec l'iode.

L'état liquide de ce composé, ainsi que son odeur, le distinguent de l'iodure cristallisé formé par le gaz oléfiant, et fournissent un nouveau caractère propre à différencier ces deux gaz.

Récemment préparé, l'iodure de propylène est incolore, et possède une odeur éthérée analogue à la liqueur des Hollandais bromée ; mais l'action de l'air et surtout de la lu-

mière le colorent rapidement; il exerce alors sur les yeux une action extrêmement irritante. Il forme sur le papier des taches permanentes, qui se colorent bientôt et ne tardent pas à brunir. Son goût est sucré, puis piquant.

Sa densité est égale à 2,490 à 18°,5. Refroidi à — 10°, il demeure liquide. La chaleur le décompose avec mise à nu d'iode (1).

Chauffé avec de la potasse et de l'alcool, il se décompose en reproduisant en abondance du propylène facilement absorbable par le brome et l'acide sulfurique concentré, formant, avec l'iode, un composé liquide, etc. On obtient en même temps quelques gouttes d'un liquide volatil différent du propylène iodé et probablement oxygéné.

Cette régénération du carbure au moyen de son iodure s'observe également, comme on le sait, avec l'iodure du gaz oléfiant. Elle fournit le moyen d'isoler l'un de ces carbures renfermé dans un mélange gazeux : il suffit, pour cela, de traiter ce mélange par l'iode à une douce chaleur ou bien au soleil, d'agiter à froid les produits avec un peu de potasse, puis de les faire bouillir avec cette même potasse : le carbure se dégage à l'état de pureté.

IV. — *Action de l'acide iodhydrique sur la glycérine.*

Nous terminerons ce Mémoire par l'étude de l'action qu'exerce l'acide iodhydrique sur la glycérine.

La glycérine saturée de gaz iodhydrique et maintenue en vase clos à 100 degrés pendant quarante heures, puis traitée

(1) Voici un fait qui se rattache à cette décomposition facile par la chaleur : on peut obtenir l'iodure du gaz oléfiant, en dirigeant ce gaz dans un ballon renfermant de l'iode humide et chauffé légèrement à feu nu; la même expérience, exécutée avec le propylène, a produit principalement une substance solide, *charbonneuse*, tachant le papier, soluble dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool. Cette matière retient seulement des traces d'iode; elle brûle sans résidu. Elle renferme C = 60,2, H = 7,8. Une si faible richesse en carbone dans une substance de ce genre nous a paru digne d'être notée.

par la potasse et par l'éther, fournit un liquide iodé particulier, l'*iodhydrine*.

C'est un liquide doré, sirupeux, dissolvant $\frac{1}{5}$ de son volume d'eau; toutefois insoluble dans l'eau, qui le sépare du mélange précédent; soluble dans l'alcool même faible, et surtout dans l'éther; d'un goût sucré, fixe, brûlant sans résidu en dégageant des vapeurs d'iode.

Sa densité est égale à 1,783.

Voici les nombres fournis par l'analyse de cette substance.

	1re préparation.	2e préparation. 1er trait. éthéré.	2e préparation. Dernier trait.	3e préparation. (1).
C.....	28,0	28,2	29,6	»
H.....	4,0	4,7	4,6	»
I.....	»	48,3	49,3	48,4

Ces nombres à peu près constants peuvent se représenter par la formule

$$C^{12}H^{11}IO^{6}.$$

Cette formule suppose la matière homogène, ce qui n'est appuyé que par la constance relative des résultats analytiques. Elle manque donc d'un contrôle suffisant. Elle exige :

C.....	27,9
H.....	4,3
I.....	49,2

On aurait d'ailleurs

$$2\,C^{6}H^{8}O^{6} + HI = C^{12}H^{11}IO^{6} + 6\,HO.$$

Cette équation représente la formation du composé, et, jusqu'à un certain point, sa décomposition par les alcalis (2).

(1) Cette dernière portion est très-peu abondante.

(2) L'équation qui précède représente la formation de l'iodhydrine : sa

En effet, pour la vérifier, nous avons traité l'iodhydrine par la potasse aqueuse à 100 degrés. Elle s'est décomposée avec une extrême lenteur : cent-vingt heures d'action ont été nécessaires pour faire entrer tout l'iode en combinaison avec la potasse. Nous avons obtenu par là, d'une part, une substance analogue ou identique avec la glycérine et de l'iodure de potassium; de l'autre, un liquide exempt d'iode, assez volatil, soluble dans l'éther, ce qui permet de l'isoler. Une analyse de ce produit, séché dans le vide, a fourni

C.....	55,2
H.....	7,8

Ces nombres répondent à la formule $C^6H^5O^3$, qui réclame

C.....	55,4
H.....	7,7

D'ailleurs

$$C^6H^8O^6 = C^6H^5O^3 + 3HO.$$

On voit que cette substance présente la composition du résidu uni aux acides anhydres dans les corps gras neutres de la 3e série, tristéarine, triacétine, etc.:

---

constitution peut s'exprimer de différentes manières :

1°. $C^{12}H^{11}IO^6 = 2C^6H^5O^6 + HI - 6HO$, combinaison immédiate avec un excès de base;

2°. $C^{12}H^{11}IO^6 = C^6H^7IO^4 + C^6H^4O^4 - 4HO$, combinaison de moniodhydrine (analogue à la monochlorhydrine $C^6H^7ClO^4$, mais non obtenue jusqu'ici) avec la glycérine;

Ou bien $C^{12}H^{11}IO^6 = C^6H^7IO^4 + C^6H^6O^4 - 2HO$, combinaison de moniodhydrine avec le composé que l'on peut concevoir uni à l'acide anhydre dans la diacétine $C^{14}H^{12}O^{10} = (C^4H^6O^5)^2, C^6H^6O^4$;

3°. $C^{12}H^{11}IO^6 = C^6H^5IO^3 + C^6H^6O^6 - 2HO$, combinaison d'épiodhydrine (analogue à l'épichlorhydrine $C^6H^5ClO^2$, mais non isolée) avec la glycérine.

La constitution complexe exprimée par les trois dernières équations s'accorde assez bien avec la reproduction simultanée de la glycérine et d'un composé spécial par l'action de la potasse.

En général, la glycérine, à raison de sa nature triatomique, paraît propre à donner naissance à des composés extrêmement variés.

Ainsi la formule de la triacétine

$$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO,$$

pourrait s'écrire $(C^4H^3O^3)^3$, $C^6H^5O^3$.

Si la composition du produit précédent comportait un contrôle plus assuré, ce serait donc l'analogue de l'oxyde d'éthyle dans l'éther acétique, c'est-à-dire l'*éther glycérique*.

L'importance d'un tel corps nous engage à expliquer en quelques mots comment il a pu prendre naissance dans la réaction précédente. Pour cela il est nécessaire de rappeler deux réactions observées par l'un de nous, M. Berthelot :

1°. L'éther bromhydrique, maintenu pendant un mois consécutif en vase clos avec de la potasse *aqueuse* à 125 degrés, se décompose complétement et produit, non de l'alcool, mais de l'éther ordinaire :

$$C^4H^5Br + KO = C^4H^5O + KBr \quad (1).$$

2°. L'éther bromhydrique, chauffé pendant huit à dix heures à 100 degrés avec une solution *alcoolique* de potasse, se décompose et forme de l'éther (fait observé depuis longtemps par M. Balard sur l'éther chlorhydrique). Cette réaction se distingue de la précédente par la quantité d'éther produite. Cette quantité approche d'être double de celle qui répond à la formule ci-dessus, c'est-à-dire qu'*un équivalent* d'éther bromhydrique, C^4H^5Br, produit *deux équivalents* d'éther ordinaire, C^4H^5O. Ceci nous montre que l'alcool employé comme dissolvant intervient dans la réaction.

---

(1) Deux cents heures d'action à 100 degrés ne suffisent pas pour terminer cette réaction. Sa lenteur et la volatilité des produits sur lesquels elle porte et auxquels elle donne naissance, expliquent pourquoi elle n'a point été étudiée et connue jusqu'ici. C'est la première fois que l'éther ordinaire est obtenu directement par la décomposition d'un éther composé au moyen d'un alcali dissous dans l'eau.

En effet, cet alcool étant remplacé par de l'esprit de bois, puis par de la glycérine, on a obtenu l'éther éthylméthylique de M. Williamson, et la diéthyline (combinaison d'alcool et de glycérine).

La formation de l'éther glycérique dans la réaction de la potasse aqueuse sur l'iodhydrine s'expliquerait d'une manière semblable, soit par l'action directe de la potasse, soit par la formation initiale de la glycérine, puis par la réaction simultanée de la potasse et de cette glycérine sur le restant de l'iodhydrine. Dans tous les cas, la formation simultanée de la glycérine et l'éther glycérique, observée dans l'expérience qui précède, peut se représenter par l'équation suivante :

$$C^{12}H^{11}IO^6 + KO + 2HO = C^6H^8O^3 + C^6H^8O^6 + KI.$$

En terminant cette Notice, nous croyons utile de faire remarquer que l'iode signalé dans l'huile de foie de morue pourrait s'y trouver sous forme d'iodhydrine ou d'un composé glycérique analogue.

RECHERCHES SUR DES COMBINAISONS CHLORÉES DÉRIVÉES DES SULFURES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE;

PAR M. ALFRED RICHE,

Chef des travaux chimiques de la Faculté des Sciences de Paris.

Dans deux intéressants Mémoires, M. Cahours a fait connaître de nouvelles combinaisons sulfurées appartenant aux séries du méthyle et de l'éthyle : mais il s'est contenté d'examiner avec soin quelques propriétés susceptibles de les spécifier d'une manière nette, telles que l'odeur, la saveur, la solubilité, le point d'ébullition, la densité à l'état de vapeur et à l'état liquide, etc.; pour compléter cette étude, il était nécessaire de suivre les modifications qui peuvent ré-

sulter de l'action réciproque de ces produits et de quelques réactifs, tels que le chlore, le brome, l'acide nitrique, etc. : c'est ce que je me propose de faire dans différents Mémoires.

Dans le présent travail, je tracerai l'histoire des produits qui résultent de l'action du chlore sur le monosulfure et le bisulfure de méthyle, sur le sulfocyanure de méthyle et le monosulfure d'éthyle.

I. — *Action du chlore sur le monosulfure de méthyle.*

Dans son travail sur les éthers chlorés, M. Regnault a décrit quelques essais relatifs à l'action du chlore sur les monosulfures d'éthyle et de méthyle : il m'a paru nécessaire de reprendre ces recherches, qu'il n'avait fait qu'ébaucher, et d'y joindre l'étude de l'action du chlore sur les nouveaux corps sulfurés appartenant à ces deux séries et dont nous devons la découverte à M. Cahours.

La réaction du chlore sur le monosulfure de méthyle est des plus vives : aussi faut-il opérer avec de grandes précautions, surtout au commencement, sous peine de voir détruire ces produits. Lorsqu'on fait tomber quelques gouttes de sulfure de méthyle dans un flacon rempli de chlore sec, il y a production d'une flamme rouge, formation d'une grande quantité d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon. Si l'on fait passer le chlore bulle à bulle dans le liquide, chacune d'elles produit une inflammation accompagnée d'un dépôt charbonneux. Pour bien réussir, il faut s'y prendre de la manière suivante : on place le sulfure de méthyle dans une cornue de verre qu'on a soin d'entourer d'eau froide ou mieux de glace, et l'on fait arriver le chlore, qui doit être bien sec, avec beaucoup de lenteur, en ayant soin que l'extrémité du tube adducteur soit à 3 ou 4 centimètres environ de la surface du liquide. En opérant ainsi, la réaction marche d'une manière régulière et sans perte de produits.

Dans cette première réaction du chlore, M. Regnault a

signalé la production d'un liquide pesant qui forme une couche huileuse au-dessous du sulfure inattaqué. En suivant le mode de préparation que je viens de décrire, j'ai obtenu cette même huile pesante dont la proportion va croissant à mesure qu'on continue de faire arriver le chlore.

L'huile précédente retient en dissolution de l'acide chlorhydrique ainsi que du monosulfure de méthyle inattaqué. Abandonnée à elle-même dans des flacons bouchés, l'huile brute s'altère rapidement en prenant une couleur noire et une apparence visqueuse. Il est facile d'empêcher cette altération en faisant passer à travers l'huile brute, maintenue à 50 ou 60 degrés au moyen d'un bain-marie, un courant rapide de gaz carbonique desséché : on entraîne ainsi le sulfure de méthyle et le gaz chlorhydrique qui, par un contact prolongé avec la matière, en déterminerait l'altération.

Ainsi préparée, cette substance se présente sous la forme d'une huile jaune, d'une odeur forte et désagréable, dont la pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau ; chauffée dans une cornue, elle distille en partie, mais une portion notable s'altère et laisse un résidu charbonneux.

Le chlore l'attaque avec énergie en donnant naissance à de nouveaux produits plus ou moins riches en chlore, suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou sous l'influence de la radiation solaire.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},960$ de matière m'ont donné 0,275 d'eau et 0,669 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},508$ d'un autre produit ont fourni 0,149 d'eau et 0,360 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},701$ d'une troisième préparation ont donné 0,200 d'eau et 0,481 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},434$ du même produit ont donné 0,944 de chlorure d'argent ou 0,231 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	18,74	19,32	18,71	»
Hydrogène...	3,81	3,25	3,19	»
Chlore.....	»	»	»	53,22
Soufre	»	»	»	»

Or ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^2H^2ClS.$$

En effet, on a :

C^2.....	12	18,18
H^2.....	2	3,03
Cl.....	36	54,54
S.....	16	24,25
	66	100,00

Le chlore, en réagissant sur le monosulfure de méthyle à la lumière diffuse et sous l'influence d'une basse température, lui enlève donc un équivalent d'hydrogène dont il prend la place; mais l'action ne s'arrête pas à ce terme. En effet, si l'on fait passer du chlore bulle à bulle dans le liquide précédent, une action vive se manifeste, il peut même y avoir inflammation. Pour éviter cet accident, il faut refroidir dans les premiers moments et avoir soin que le tube adducteur ne pénètre pas dans l'intérieur du liquide; vers la fin de l'opération, il est nécessaire de le faire plonger dans le liquide: on peut même rendre le courant assez rapide. Il arrive bientôt une époque où le chlore n'est plus absorbé. Dès que ce terme est atteint, on arrête l'action et l'on remplace le courant de chlore par un courant de gaz carbonique sec, qui a pour but d'expulser du liquide le chlore et l'acide chlorhydrique qu'il pourrait retenir en dissolution. On obtient de la sorte un liquide pesant, coloré en jaune, quelquefois assez foncé, dont le point d'ébullition est assez élevé et qui se détruit en partie par la distillation.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},819$ de matière m'ont donné 0,085 d'eau et 0,385 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},960$ du même produit ont donné 0,104 d'eau et 0,443 d'acide carbonique.

III. 0,479 du même produit m'ont donné 1,118 de chlorure d'argent, soit 0,337 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	12,81	12,59	»
Hydrogène.....	1,15	1,20	»
Chlore.....	»	»	70,35
Oxygène.....	»	»	»

et s'accordent d'une manière assez satisfaisante avec la formule

$$C^2 H Cl^2 S.$$

En effet, on a :

C^2.....	12	11,88
H.....	1	0,99
Cl^2.....	72	71,28
S.....	16	15,85
	101	100,00

Maintenu pendant plusieurs jours dans une atmosphère de chlore sec, ce produit n'a pas paru subir d'altération sensible; il n'en est plus de même lorsqu'on fait intervenir la lumière du soleil : on voit alors le chlore s'absorber, de l'acide chlorhydrique prendre naissance, et par une exposition suffisamment prolongée à la radiation solaire, on obtient finalement un liquide pesant, présentant une couleur d'un rouge rubis clair, complétement exempt d'hydrogène et susceptible de se volatiliser sans éprouver d'altération.

Le liquide brut ainsi obtenu commence à bouillir vers

70 degrés, mais le point d'ébullition va sans cesse en s'élevant jusqu'à 170 à 175 degrés. Les premières portions qui passent à la distillation possèdent une couleur d'un rouge vif, qu'elles doivent à la présence du perchlorure de soufre; les produits qui distillent ensuite offrent une teinte d'un jaune clair. Si l'on place la boule d'un thermomètre dans l'intérieur du liquide en ébullition et qu'on en suive attentivement la marche, on observera que la majeure partie du liquide distille entre 155 et 163 degrés. Si l'on met à part ce produit et qu'on le soumette à de nouvelles rectifications, on obtient en définitive un produit qui possède les propriétés suivantes.

C'est un liquide très-limpide, de couleur ambrée, possédant une odeur forte et pénétrante. Il bout régulièrement entre 156 et 160 degrés sans éprouver aucune altération. Complétement insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Une dissolution aqueuse de potasse ne paraît lui faire subir aucune altération.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},859$ d'une première préparation m'ont donné 0,010 d'eau et 0,301 d'acide carbonique.

II. 0,778 du même produit ont donné 0,008 d'eau et 0,268 d'acide carbonique.

III. 0,925 d'un second échantillon m'ont donné 0,004 d'eau et 0,313 d'acide carbonique.

IV. 0,583 du même produit ont donné 1,284 de chlorure d'argent, soit 0,265 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	9,54	9,39	9,19	»
Hydrogène...	0,12	0,11	0,04	»
Chlore.....	»	»	»	79,16
Soufre	»	»	»	»

et s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^2Cl^3S.$$

En effet, on a :

C^2.....	12	8,82
Cl^3.....	108	79,41
S.....	16	11,77
	136	100,00

J'ai dit plus haut que le liquide obtenu par l'action prolongée du chlore sur le monosulfure de méthyle, sous l'influence de la radiation solaire, présente toujours une couleur d'un rouge assez vif. Soumise à une distillation ménagée, elle laisse passer en premier lieu, au-dessous de 100 degrés, un liquide très-mobile présentant la belle teinte rouge-rubis du perchlorure de soufre. Ce produit renferme en effet du chlorure de soufre, mais à côté de ce dernier se trouve une autre substance qu'on peut facilement en séparer au moyen de la potasse caustique, qui n'agit pas sur elle et qui détruit rapidement, au contraire, le chlorure de soufre.

Purifiée par une digestion sur le chlorure de calcium fondu, puis par la rectification, la substance précédente possède les propriétés suivantes. C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable; elle bout à 77 degrés; sa densité est de 1,567 à 12 degrés; elle présente en un mot toutes les propriétés du chlorure de carbone C^2Cl^4, dont elle possède en outre la composition, ainsi qu'on peut s'en assurer par les analyses suivantes :

I. 0^{gr},782 de matière m'ont donné 0,002 d'eau et 0,223 d'acide carbonique.

II. 0,438 du même produit m'ont donné 1,644 de chlorure d'argent, soit 0,4025 de chlore.

Résultats qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Carbone.....	7,80	»
Hydrogène	0,02	»
Chlore.....	»	91,88

et s'accordent avec la formule

$$C^2Cl^4.$$

En effet, on a :

C^2.....	12	7,69
Cl^4.....	144	92,31
	156	100,00

Lorsque le sulfure de méthyle est bien sec, lorsque le chlore est également desséché avec soin, et qu'on prend en outre toutes les précautions nécessaires pour qu'il n'entre pas d'humidité dans les flacons qui contiennent la substance, la proportion de chlorure de soufre et, par suite, de chlorure de carbone est toujours très-faible; si la matière au contraire n'est pas suffisamment sèche, ces produits se montrent en plus grande abondance.

La formation des produits précédents est facile à expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$C^2H^3S + 8Cl = C^2Cl^4 + ClS + 3HCl.$$

M. Regnault ayant fait voir que l'éther méthylique qui donne deux volumes de vapeur peut, sous l'influence du chlore, donner naissance à deux produits dérivés

$$C^2H^2ClO,$$
$$C^2HCl^2O,$$

qui représentent l'un et l'autre deux volumes de vapeur,

comme la substance primitive, tandis que le dernier terme

$$C^2Cl^3O$$

en donne quatre volumes, la molécule se scindant en deux dans cette circonstance, j'ai pensé que l'éther sulfhydrométhylique, son analogue, devait se comporter d'une manière semblable, et j'étais d'autant plus porté à le penser, que le produit final de l'action du chlore sur cet éther présente un point d'ébullition moins élevé que les produits qui le précèdent. En conséquence, j'ai déterminé la densité de vapeur de cette substance, ce qui m'a conduit aux résultats suivants :

Température de l'air.....	10°
Température de la vapeur.....	241°
Excès de poids du ballon.....	$0^{gr},472$
Capacité du ballon.....	172^{cc}
Baromètre.....	$0^{m},758$
Air restant.....	0

On en déduit pour le poids du litre le nombre....	7,387
Et par suite, pour la densité cherchée.....	5,68
Le calcul donnerait.....	4,64

en supposant que la molécule représente le volume de vapeur.

En effet, on a :

4 vol. de vapeur de carbone.....	1,684
6 vol. de chlore.....	14,652
1 vol. de vapeur de soufre.....	2,210
	18,546 = 4,636

Il existe un très-grand écart entre l'expérience et le calcul, mais celui-ci serait bien plus grand encore si l'on admettait

que le groupement primitif se fût conservé, car dans ce dernier cas la densité théorique serait exprimée par 9,273.

Il est donc bien établi qu'en remplaçant dans l'oxyde ou le sulfure de méthyle tout l'hydrogène qui y est contenu par une quantité équivalente de chlore, on scinde la molécule, on détruit le groupement mécanique.

II. — *Action du chlore sur le bisulfure de méthyle.*

Lorsqu'on laisse tomber quelques gouttes de bisulfure de méthyle dans une éprouvette contenant du chlore sec, il se dépose aussitôt contre les parois des cristaux d'un jaune de soufre qui se présentent sous la forme de lames rhomboïdales. Ces cristaux sont très-peu stables et se détruisent en présence d'un excès de chlore, pour donner naissance à un liquide jaune d'abord, qui finit par devenir d'un rouge orangé vif lorsqu'on épuise l'action du chlore sous l'influence de la radiation solaire.

Pendant la première période de cette réaction, c'est-à-dire au moment où les cristaux jaunes prennent naissance, on n'observe aucun dégagement d'acide chlorhydrique; on devait dès lors en conclure que ces cristaux renfermeraient tout l'hydrogène du bisulfure de méthyle et qu'il y avait eu simple fixation de chlore : c'est ce que l'analyse a confirmé.

Rien n'est plus difficile que d'isoler ces cristaux, en raison de leur volatilité d'une part, et de leur grande altérabilité de l'autre. Il faut, afin d'en recueillir suffisamment pour une analyse, faire tomber successivement du bisulfure de méthyle dans différentes éprouvettes remplies de chlore, enlever rapidement les cristaux avec une lame mince de verre, les comprimer dans du papier buvard, et les enfermer dans une ampoule tarée d'avance : l'augmentation de poids fait connaître la quantité de matière employée. La

pesée terminée, on introduit l'ampoule dans le tube à combustion.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},834$ de matière m'ont donné $0,270$ d'eau et $0,455$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},735$ de matière m'ont donné $0,241$ d'eau et $0,398$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},564$ du même produit m'ont donné $0,976$ de chlorure d'argent, soit $0,239$ de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	14,87	14,76	»
Hydrogène.....	3,60	3,64	»
Chlore.....	»	»	42,37
Soufre.....	»	»	»

qui se rapprochent de ceux que donne la formule

$$C^2H^3ClS^2.$$

En effet, on a :

C^2.....	12	14,45
H^3.....	3	3,61
Cl.....	36	43,37
S^2.....	32	38,37
	83	100,00

Or cette formule peut se décomposer en

$$C^2H^3S,\ ClS,$$

ce qui ferait un composé de sulfure de méthyle et de chlorure de soufre.

J'ai dit plus haut qu'en continuant l'action du chlore sur

le bisulfure de méthyle et faisant intervenir la radiation solaire, on obtenait facilement, par un contact plus ou moins prolongé (suivant l'intensité de la lumière du soleil), un liquide rouge contenant beaucoup de bichlorure de soufre. En soumettant le liquide brut à la distillation et fractionnant les produits, on observe que les premières portions qui passent au-dessous de 90 degrés contiennent, en effet, beaucoup de chlorure rouge de soufre. Le produit le plus abondant distille entre 150 et 160 degrés; purifié par deux ou trois rectifications, il possède les propriétés suivantes.

C'est un liquide d'un jaune clair, il ne s'altère pas par un contact même assez prolongé avec une dissolution aqueuse de potasse; chauffé dans une cornue, il bout entre 150 et 155 degrés et distille sans éprouver d'altération. L'ammoniaque liquide ne paraît pas non plus l'altérer.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},612$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuive, $0,003$ d'eau et $0,206$ d'acide carbonique.

II. $1^{gr},000$ du même produit m'a donné $0,005$ d'eau et $0,326$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},585$ du même produit m'ont donné $1,287$ de chlorure d'argent, soit $0,265$ de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	9,17	8,89	»
Chlore.....	»	»	79,16
Soufre.....	»	»	»

Ces nombres s'accordent évidemment encore avec la formule

$$C^2Cl^3S.$$

En effet, on a :

C^2.....	12	8,82
Cl^3.....	108	79,41
S.....	16	11,77
	136	100,00

C'est encore le monosulfure de méthyle perchloré qui prend naissance dans cette réaction. Le bisulfure de méthyle se scinde donc en deux sous l'influence du chlore, savoir en soufre qui s'unit directement à ce corps, et en monosulfure de méthyle qui éprouve de la part du chlore les mêmes phénomènes de substitution qu'à l'état isolé. Lorsqu'on met le produit brut en contact soit avec l'eau, soit avec la potasse, il ne s'altère qu'avec beaucoup de lenteur; faut-il en conclure que dans ce cas le chlorure de soufre se trouve en combinaison avec le sulfure de méthyle perchloré, ou bien la lenteur de l'action ne tiendrait-elle qu'à ce que le chlorure de soufre se trouve mêlé d'une forte proportion d'une autre matière non attaquable dans les mêmes circonstances?

On voit donc par ce nouvel exemple que la molécule du sulfure de méthyle C^2H^3S éprouve par la substitution complète du chlore à l'hydrogène un dédoublement remarquable.

III. — *Action du chlore sur le sulfocyanure de méthyle.*

L'action du chlore sec sur le sulfocyanure de potassium fournissant des résultats parfaitement nets, je me suis proposé d'étudier l'action du même réactif sur le sulfocyanure de méthyle qui présente une analogie parfaite avec le sulfocyanure alcalin; or voici ce que j'ai obtenu. Le chlore sec attaque le sulfocyanure de méthyle à froid, même sous l'influence de la lumière diffuse, mais l'action s'arrête bientôt. On obtient ainsi un liquide faiblement coloré en jaune au fond duquel se déposent de très-beaux cristaux incolores

qui possèdent la composition et les propriétés du chlorure solide de cyanogène, ainsi que nous le verrons plus bas. Si l'on expose alors le flacon à la radiation solaire directe, la proportion des cristaux précédents va sans cesse en augmentant, et l'on obtient finalement un liquide d'un beau rouge, très-mobile, qui renferme en dissolution une grande quantité de cristaux.

Si l'on décante ce liquide et qu'on le soumette à une distillation ménagée, on observe de grandes variations dans le point d'ébullition : ainsi le liquide brut commence à bouillir vers 70 degrés, tandis que les dernières portions passent à une température supérieure à 200 degrés.

Si l'on met à part tout ce qui distille au-dessous de 85 à 86 degrés, puis qu'on l'agite avec une dissolution aqueuse de potasse caustique, jusqu'à destruction complète du chlorure de soufre, on obtient un liquide d'un jaune clair qui, séché sur du chlorure de calcium fondu, passe sensiblement incolore à la distillation, présente une odeur aromatique et bout vers 80 degrés; ce liquide possède exactement la composition du chlorure de carbone C^2Cl^4. Si, d'un autre côté, on met à part ce qui distille entre 140 et 170 degrés, qu'on l'agite avec une dissolution de potasse, le lave à l'eau pure, le sèche ensuite, puis qu'on le distille avec précaution, on obtient un liquide de couleur ambrée, très-mobile, qui bout entre 150 et 160 degrés; ce dernier donne à l'analyse des nombres qui tendent à la faire confondre avec le sulfure de méthyle perchloré, dont il possède du reste toutes les propriétés.

Enfin les portions du liquide qui distillent au-dessus de 180 degrés se prennent presque en masse par le refroidissement, en raison de la grande quantité de chlorure de cyanogène solide qu'elles renferment.

Après avoir décrit sommairement l'action du chlore sur le sulfocyanure de méthyle, ainsi que la méthode que j'ai suivie pour retirer du produit brut les différentes substances

qui prennent naissance dans cette réaction, je vais faire connaître les données analytiques qui se rapportent à chacun de ces produits.

1°. Le liquide rouge dont j'ai signalé la formation possédant toutes les propriétés qui caractérisent le bichlorure de soufre, je n'ai pas cru devoir en faire l'analyse.

2°. Produit incolore bouillant vers 80 degrés, séparé du chlorure de soufre au moyen de la potasse caustique.

I. $0^{gr},800$ de matière m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,004 d'eau et 0,236 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},635$ du même produit m'ont donné 0,003 d'eau et 0,185 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},380$ du même produit m'ont donné 1,421 de chlorure d'argent, soit 0,351 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	8,04	7,94	»
Chlore.....	»	»	92,3

et s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^2Cl^4.$$

En effet, on a :

C^2.....	12	7,69
Cl^4.....	144	92,31
	156	100,00

C'est donc bien le chlorure de carbone découvert par M. Regnault qui se forme dans cette circonstance, et qui paraît toujours prendre naissance dans l'action finale du chlore sur les différents composés sulfurés de la série méthylique.

IV.—*Action du chlore sur le monosulfure d'éthyle* C^4H^6S.

Lorsqu'on fait arriver avec précaution du chlore sec dans un flacon qui contient du monosulfure d'éthyle pur et des-

séché, en ayant soin d'empêcher l'élévation de température et de maintenir l'appareil bien à l'ombre, le gaz disparaît rapidement, tandis que de l'acide chlorhydrique se dégage en abondance; il faut, comme pour le monosulfure de méthyle, éviter de faire arriver les bulles de chlore dans l'intérieur du liquide, car dans les premiers moments l'action est tellement rapide, qu'il en résulterait une inflammation de la matière; à mesure que la chloruration fait des progrès, l'action du chlore devient de moins en moins énergique, et vers la fin on peut même faire passer le gaz à travers le liquide.

Au bout de quatre heures, si l'on opère sur 12 à 15 grammes de matière, l'action s'arrête et du chlore passe intact.

Pour purifier le produit ainsi obtenu du chlore et de l'acide chlorhydrique qu'il retient en dissolution, on le chauffe à 75 ou 80 degrés, et on y fait passer un courant rapide d'acide carbonique jusqu'à ce que ce gaz n'entraîne plus de chlore ni d'acide chlorhydrique; on obtient ainsi un liquide jaunâtre plus pesant que l'eau, qui commence à bouillir à 150 degrés; mais la plus grande partie passe de 163 à 173 degrés; le point d'ébullition monte ensuite jusqu'à 230 degrés; mais le liquide ne distille pas intact: une portion se décompose, de l'acide chlorhydrique se dégage, et on trouve dans la cornue un résidu charbonneux.

Le liquide qui passe entre 163 et 173 degrés est redistillé: si l'on place la boule d'un thermomètre dans l'intérieur, et qu'on en suive attentivement la marche, on remarque que la majeure partie du liquide bout de 167 à 172 degrés; rectifié de nouveau, il se présente avec une teinte jaune clair, possédant une odeur forte et désagréable; sa densité est de 1,547 à la température de 12 degrés. Une solution alcoolique de potasse et de monosulfure de potassium l'attaque, en donnant naissance à des produits épais et infects que je n'ai point examinés.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a présenté les résultats suivants :

I. $0^{gr},713$ de matière m'ont fourni 0,198 d'eau et 0,561 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},474$ d'un second produit m'ont donné 0,125 d'eau et 0,370 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.....	21,26	21,28
Hydrogène.....	3,08	2,93
Chlore.....	»	»
Soufre.....	»	»

Or ces nombres s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^4H^3Cl^2S.$$

En effet, on a :

C^4.....	24	20,87
H^3.....	3	2,60
Cl^2.....	72	62,60
S.....	16	13,93
	115	100,00

La formule de ce composé correspond parfaitement, comme on le voit, à celle de l'éther bichloruré de M. Malaguti

$$C^4H^3Cl^2O.$$

Si, au lieu de refroidir parfaitement le flacon où est le sulfure d'éthyle, on le laisse à la température ordinaire, et qu'on continue le dégagement tant que le chlore s'absorbe à la lumière diffuse, on obtient un liquide d'abord noirâtre, et qui, lorsque le chlore a cessé de s'y dissoudre, prend finalement une teinte jaune foncé.

On se débarrasse du chlore et de l'acide chlorhydrique par

un courant d'acide carbonique, et on le distille avec soin en fractionnant les produits.

La température s'élève rapidement à 185 degrés, et on obtient un premier produit qui bout de 185 à 200 degrés; redistillé avec soin il possède une teinte jaune prononcée, et bout à peu près complétement de 189 à 192 degrés.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},469$ de matière m'ont donné 0,062 d'eau et 0,260 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},651$ d'un second produit, m'ont fourni 0,073 d'eau et 0,373 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},489$ de ce deuxième produit m'ont donné $1^{gr},417$ de chlorure d'argent, soit 0,354 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	15,12	15,62	»
Hydrogène.....	1,47	1,24	»
Chlore.....	»	»	72,4
Soufre.....	»	»	»

Or ces nombres s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^4H^2Cl^3S.$$

En effet, on a :

C^4.....	24	16,00
H^2.....	2	1,33
Cl^3.....	108	72,00
S.....	16	10,67
	150	100,00

C'est la majeure partie du produit qui passe dans la réaction précédente; cependant le point d'ébullition s'élève et monte jusqu'à 240 degrés; le liquide qui passe en dernier lieu ne distille pas intact, et une grande quantité d'a-

cide chlorhydrique se dégage. Si l'on fractionne avec soin ce dernier produit, on remarque que la majeure partie bout vers 220 degrés. Celle-ci, redistillée une dernière fois en recueillant ce qui passe de 217 à 222 degrés, m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},487$ de matière employée m'ont fourni 0,031 d'eau et 0,237 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},963$ d'un deuxième produit m'ont donné 0,086 d'eau et 0,466 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},974$ d'une troisième préparation ont fourni à l'analyse 0,077 d'eau et 0,466 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},473$ de ce troisième produit ont donné 1,460 de chlorure d'argent ou 0,365 de chlore.

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	13,22	12,16	13,27	»
Hydrogène...	0,70	0,91	0,88	»
Chlore.....	»	»	»	77,2
Soufre.....	»	»	»	»

Or ces nombres s'accordent bien avec la formule

$$C^4HCl^4S.$$

En effet, on a :

C^4.....	24	12,97
H.....	1	0,54
Cl^4.....	144	77,78
S.....	16	9,71
	185	100,00

Ce dernier produit se prépare plus facilement et en plus grande abondance si l'on fait passer le chlore en grand excès pendant longtemps, et en ayant soin de chauffer à 60 ou 80 degrés dans un bain-marie le flacon où est le sulfure d'éthyle.

L'action du chlore continuée fort longtemps à la lumière diffuse ne donne pas de produit plus chloré. Mais si l'on fait

intervenir la radiation solaire, qu'on maintienne le liquide pendant fort longtemps au soleil, on voit de nouveau le chlore s'absorber, et de l'acide chlorhydrique se dégager en abondance.

Cette action simultanée d'une lumière intense et du chlore étant continuée aussi longtemps que l'atmosphère du flacon où est le liquide se décolore, on obtient un liquide jaune clair qui a laissé déposer des cristaux blancs très-nets, solubles dans l'alcool bouillant, et entrant en ébullition à 180 degrés.

Si l'on distille le liquide qui a donné ces cristaux, après y avoir fait passer un courant d'acide carbonique, on remarque qu'il commence à bouillir vers 175 degrés; si le produit qui passe jusqu'à 185 degrés est mis à part, on remarque qu'il se solidifie par le refroidissement.

Au-dessus de 185 degrés, et jusqu'à 200 degrés environ, passe un deuxième produit qui reste liquide et est coloré en jaune foncé : à 200 degrés il ne reste plus rien dans la cornue, et l'on n'a pas un dépôt charbonneux comme dans la distillation des produits obtenus à la lumière diffuse.

Les cristaux bouillant à 180 degrés ont été soumis à l'analyse, et m'ont donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},340$ de matière employée ont donné 0,10 d'eau et 0,121 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},500$ de matière employée ont donné $1^{gr},764$ de chlorure d'argent, ou 0,441 de chlore.

	I.	II.
Carbone.....	9,70	»
Chlore.....	»	88,2

Ce qui s'accorde avec la formule

C^4Cl^6.

On a, en effet :

C^4.....	24	10,00
Cl^6.....	216	90,00
	240	100,00

Il ne me restait plus pour terminer ces recherches qu'à analyser le produit cristallisé qui s'était déposé au sein du liquide exposé à la radiation solaire, et le produit liquide qui mouillait ces cristaux. Je m'en occupais quand, par suite d'un accident survenu au laboratoire de la Faculté, les tubes qui les contenaient ont été brisés et les substances brûlées : il me faudrait pour les reproduire le soleil ardent et longtemps soutenu que je ne retrouverai pas avant l'été prochain; c'est ce retard qui me décide à publier ce travail, tout en n'ayant pas analysé le dernier terme de la série de l'éther sulfhydrique. Il ne peut rester aucun doute, au reste, sur son existence; en effet, le sulfure de méthyle perchloré, nous l'avons vu, ne s'obtient pas par l'action du chlore sur le monosulfure de méthyle à la lumière diffuse : il en est de même du sulfure d'éthyle perchloré. Quand on expose au soleil et à l'action du chlore les produits chlorés inférieurs du sulfure de méthyle, leur attaque est instantanée, les composés chlorés du sulfure d'éthyle se sont comportés de la même façon. Dans la réaction du chlore et du sulfure de méthyle au soleil, il s'est formé une quantité considérable de chlorure de carbone C^2Cl^4, et le sulfure perchloré C^2Cl^3S. Nous avons vu qu'avec le sulfure d'éthyle on obtenait de même le chlorure de carbone correspondant, C^4Cl^6, et des produits non analysés se formant dans les mêmes conditions que le corps C^2Cl^3S; ainsi, le liquide qui a donné ce dernier corps bouillait à une température plus basse que le liquide d'où l'on a retiré C^2Cl^2HS et C^4ClH^3S; il en est de même pour le corps C^4Cl^5S, car le liquide qui le contient a passé au-dessous de 200 degrés, tandis que le corps dont la formule est C^4HCl^4S bout à 220 degrés. On peut donc conclure de ces faits l'existence du corps C^4Cl^5S, et admettre ici encore que la molécule de sulfure d'éthyle C^4H^5S reste intacte quand on remplace successivement 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène par 2, 3, 4 équivalents de chlore, mais qu'elle éprouve par la substitution

complète du chlore à l'hydrogène un dédoublement curieux, et que le même nombre de groupes moléculaires occupe dans ce dernier cas un espace double.

MÉMOIRE

Sur la chaleur que développe l'électricité par son passage à travers les fils métalliques ;

PAR M. VIARD,
Professeur de Physique à la Faculté de Grenoble.

M. Grove, dans un Mémoire publié dans les *Transactions philosophiques*, avait reconnu que lorsqu'un fil métallique était traversé par un courant, la température en était différente suivant qu'il était dans l'air ou dans l'hydrogène; et de nouvelles expériences, faites dans un petit calorimètre, lui avaient permis de reconnaître que les quantités de chaleur alors développées étaient aussi différentes. Cependant les lois données par M. Joule, qui lient l'intensité du courant à la quantité de chaleur développée, ne font en aucune manière mention du milieu dans lequel s'opère l'expérience.

D'après une Note des *Annales de Physique et de Chimie*, M. Poggendorf, conservant la généralité de la loi de M. Joule, admet que cette irrégularité apparente tient à la manière variable dont les gaz diversement mobiles opèrent le refroidissement par leur contact et à l'augmentation de la résistance des fils avec la température.

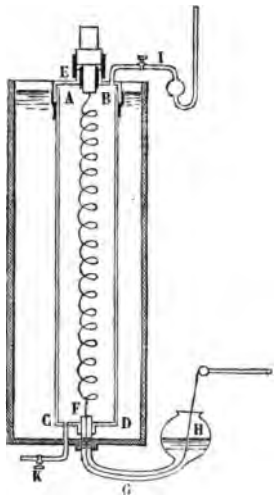
Ainsi, si dans l'air la quantité de chaleur développée est plus grande que dans l'hydrogène, c'est parce que l'air moins mobile, en refroidissant moins rapidement le fil, lui permet de conserver une température plus élevée et en

même temps la grande résistance qui y correspond. Mais, suivant lui, la quantité de chaleur développée est toujours proportionnelle à la résistance réelle qui existe au moment du passage du courant.

Du reste, je ne connais aucune expérience de M. Poggendorf à l'appui de cette ingénieuse explication. C'est cette lacune que le présent travail est destiné à combler.

J'ai cherché à démontrer qu'un même développement de chaleur correspond toujours à une même résistance.

A cet effet, un tube vertical en cuivre ABCD était tra-



versé par une spirale de platine, dont l'extrémité supérieure était soudée dans un bouchon isolé E, et dont l'autre extrémité traversait un tube recourbé FGH plein de mercure, de manière à ce qu'en tirant le fil, on pût en diminuer la longueur destinée à être parcourue par le courant. Le tube était d'ailleurs dans un tube plus large MN plein d'eau, qui servait de calorimètre.

Le courant principal, toujours maintenu constant, se

divisait en deux parties : la première, arrivant par le tube plein de mercure, traversait la spirale de platine ; la deuxième parcourait une résistance fixe et le fil d'un rhéostat ; puis ces deux courants ou des fractions fixes de ces courants allaient agir sur l'aiguille d'un galvanomètre différentiel.

On commençait par remplir le tube central du gaz le plus refroidissant. Au moyen du rhéostat, on amenait l'aiguille du galvanomètre différentiel à zéro, et on maintenait cette position jusqu'à ce que l'eau du calorimètre constamment agitée fût arrivée à une température stationnaire.

Puis l'on remplaçait le premier gaz par un gaz moins refroidissant. Aussitôt le mouvement de l'aiguille du galvanomètre différentiel annonçait que la résistance du fil de platine avait augmenté par la présence du nouveau gaz. Mais alors en tirant le fil de platine à l'aide de la tige métallique P, on diminuait la longueur de ce fil comprise dans le circuit, et on ramenait l'aiguille du galvanomètre différentiel à zéro. La résistance de la partie du fil contenue dans le calorimètre était alors la même que le courant avait eue à vaincre dans la première expérience.

Par conséquent, si l'explication de M. Poggendorf est vraie, si la loi de M. Joule est générale, les expériences faites d'ailleurs avec des soins suffisants devaient indiquer une même quantité de chaleur développée. C'est, en effet, ce que j'ai trouvé.

J'entre maintenant dans les détails des diverses parties de l'appareil, et des difficultés de l'expérience.

Le fil de platine qui formait la spirale avait $\frac{1}{3}$ de millimètre d'épaisseur comme celui qui a servi aux expériences de M. Grove. Il était traversé par le courant dans une longueur de 4 à 5 décimètres.

Le tube ABCD, dans lequel il se refroidissait, était fermé à sa partie supérieure par un couvercle AB, et une bande de caoutchouc bien serrée rendait la fermeture parfaite.

Deux tubulures E et F permettaient l'entrée et la sortie du fil.

La tubulure E portait un bouchon, qui d'abord avait le même diamètre que la tubulure, mais qui, convenablement limé, présentait à sa partie inférieure un diamètre moindre. Cette partie inférieure était sciée, suivant son axe, en deux moitiés, dont l'une pouvait se détacher, de manière qu'en les soudant, on pouvait facilement y fixer le fil de platine dans une rainure centrale. Le bouchon était isolé de la tubulure au moyen d'un tube de caoutchouc qui la dépassait, et un second tube en caoutchouc, serré à la fois contre le bouchon et la partie extérieure de la tubulure, empêchait toute perte du gaz.

A la tubulure F était soudé avec du mastic un tube en verre FGH recourbé, terminé par une boule H. C'est par ce tube rempli de mercure que sortait le fil de platine.

Le courant était amené à la spirale EF par une lame de cuivre serrée au moyen d'une vis sur la partie supérieure du bouchon E, et après avoir parcouru le fil de platine, il sortait par une petite lame de platine qui plongeait dans le mercure de la boule H.

Deux petits tubes I et K, fermés par des robinets, permettaient de remplir l'appareil de gaz.

Enfin, le tube ABCD était enveloppé d'un grand cylindre MN plein d'eau, dans lequel étaient placés un agitateur et un thermomètre.

Tout l'appareil était soutenu par trois pieds qu'on fixait à volonté sur une planche.

J'avais d'abord eu l'idée de diviser le courant principal en deux parties, dont la première aurait traversé le calorimètre, et l'autre une résistance et un rhéostat fixes, et dont on aurait d'ailleurs reconnu l'égalité au moyen d'un galvanomètre différentiel. Mais le fil du galvanomètre dont je pouvais disposer, n'étant pas plus gros que le fil de platine des expériences, aurait pu trop s'échauffer par le passage du courant.

Pour vaincre cette difficulté, j'ai tout simplement divisé la première partie du courant, celle qui sortait du calorimètre, et n'en ai fait passer qu'une fraction dans le galvanomètre différentiel, dans lequel je faisais en même temps passer la seconde partie du courant principal tout entière.

Il est bien évident que, si dans une première expérience l'aiguille du galvanomètre différentiel a été amenée d'une manière quelconque au zéro, et que dans une deuxième la résistance de la spirale de platine vienne à changer, on en sera encore averti par le mouvement de l'aiguille, et que le maintien de l'aiguille au zéro correspondra à une résistance constante de la spirale. Ainsi le but principal est rempli. Mais cette disposition a plusieurs avantages sur la première. D'abord la résistance totale entre le point de partage du courant principal et le point de réunion des courants partiels reste très-faible du côté du calorimètre, malgré l'introduction du galvanomètre, de telle sorte que la moindre variation dans la longueur du fil de platine modifie le partage du courant principal. Ensuite la plus grande partie du courant principal passe à travers la spirale de platine, et contribue à son échauffement.

J'ajouterai que dans l'appareil disposé tous les conducteurs étaient de gros fils de cuivre, à l'exception des fils qui formaient la résistance fixe, que la réunion des conducteurs était presque partout faite par des soudures, et dans le cas contraire, par de larges plaques soudées aux extrémités des fils, qu'enfin le galvanomètre différentiel et la boussole des tangentes, destinés à reconnaître la constance du courant principal, étaient complétement immobiles sur des supports en pierre.

Supposons maintenant que l'appareil soit monté, et qu'il s'agisse d'une expérience comparative dans l'hydrogène et dans l'air.

D'abord on chasse l'air de l'appareil, en mettant le robinet supérieur en communication avec un appareil qui dé-

gage de l'hydrogène, et en laissant sortir l'air et l'hydrogène par le tube inférieur K; on reconnaît que l'appareil garde le gaz, lorsque, après avoir fermé le robinet supérieur, on voit une différence de niveau se maintenir dans les deux branches du tube FGH. Plus commodément, on fait l'observation sur un petit manomètre que l'on a soudé avec du mastic à l'ajutage I ou à l'ajutage K. Ensuite on fait passer le courant.

Il faut alors ramener l'aiguille du galvanomètre différentiel au zéro, en faisant varier le rapport des résistances des deux parties du courant principal. A cet effet, je place dans la seconde partie du courant un rhéostat fort simple formé par un fil de platine tendu sur une planche, et passant à travers un petit tube recourbé plein de mercure fixé dans une planche mobile.

On amène le courant dans le mercure du tube au moyen d'un fil métallique un peu gros, long et flexible, et fixé d'ailleurs à la planche mobile, de manière à toujours plonger de la même manière dans le mercure, et on le fait sortir du rhéostat par une plaque soudée à l'extrémité du fil de platine et fixée en tête de la planche.

Dans la conduite de la première partie de l'expérience, il se produisait souvent, surtout dans les premiers essais, un accident qui mettait fin à l'opération. Lorsque le fil s'échauffe, une partie du gaz sort de l'appareil par le tube F. Mais si le courant principal vient un instant à faiblir, si l'on arrête un instant l'action de la pile, il y a absorption, et le mercure de la cuvette H monte dans le tube de verre et se répand dans le calorimètre. C'est contre cet effet d'absorption que le manomètre I avait été ajouté. Mais ce tube de sûreté, en prévenant tout simplement l'entrée du mercure, n'empêche pas celle de l'air, ce qui n'altère pas, il est vrai, l'appareil, mais oblige encore à recommencer l'expérience. C'est pour éviter la possibilité de l'un ou l'autre de ces accidents que, le plus souvent, je maintiens l'hydrogène du calorimètre en communication avec un ap-

pareil qui en dégage toujours un peu. L'appareil qui fournit le gaz au calorimètre par le tube I porte un autre tube qui plonge dans un petit flacon à moitié plein de mercure et à moitié plein d'eau. Quand on veut remplir le calorimètre de gaz, on élève le flacon de manière que le tube auxiliaire plonge dans le mercure, et la pression du mercure force l'hydrogène à entrer dans le calorimètre et à sortir par le tube inférieur K, tandis que, pendant l'expérience, le tube simplement plongé dans l'eau maintient dans le calorimètre une pression de 5 centimètres d'eau; et tout l'hydrogène que demanderait un refroidissement peut arriver au calorimètre. J'ajouterai cependant que vers la fin de l'expérience j'ai toujours soin de fermer le robinet d'entrée.

Enfin, on finit par noter l'excès de la température stationnaire à laquelle on parvient sur la température extérieure.

Alors on recommence l'expérience dans l'air.

On chasse l'hydrogène en ouvrant les robinets et en soufflant. On remet de l'eau dans le calorimètre pour compenser l'effet de l'évaporation, et on laisse passer le courant.

L'aiguille du galvanomètre différentiel se dévie alors brusquement, montrant ainsi que la résistance de la spirale laissée dans l'air est plus grande.

On tire le fil de platine avec la plus grande précaution de manière à ramener l'aiguille du galvanomètre différentiel à zéro. Mais les premiers essais ont tout de suite fait voir qu'il était impossible de tirer le fil assez régulièrement à la main, et, par suite, j'en ai engagé l'extrémité sur un gros fil de fer convenablement recourbé, formant treuil et manivelle. Par un mouvement lent, on est maître de la sortie du fil qui, à cause de son frottement dans le tube recourbé, oppose une assez grande résistance. Le raccourcissement de la spirale est la partie délicate de l'expérience; car si l'on tire un peu trop, il n'y a pas de remède, et l'expérience doit être recommencée. C'est ainsi que j'en ai manqué quatre de suite. En définitive, il faut bien se rap-

peler que le but que l'on se propose, c'est d'avoir l'aiguille du galvanomètre différentiel au zéro, lorsque la température est stationnaire et que le courant principal a son intensité première. Par conséquent, il faut toujours remplir les deux premières conditions, et puis peu à peu amener l'aiguille du galvanomètre différentiel du côté du zéro, et encore avec beaucoup de lenteur, à cause des changements dans le courant partiel, par suite dans la température et la résistance du platine qu'entraîne le changement de longueur de la spirale.

Enfin, on note encore l'excès de la température stationnaire du calorimètre sur celle de l'air extérieur. J'ai supposé dans tout ce qui précède que le courant principal avait toujours la même intensité. C'est la condition la plus essentielle du succès.

J'avais à ma disposition une excellente boussole des tangentes nouvellement construite par M. Ruhmkorff, au-dessous de l'aiguille de laquelle j'avais fait placer une épaisse lame de cuivre pour calmer les oscillations. Elle était parfaitement installée sur un bloc de pierre. Le courant principal étant trop fort, on n'en faisait agir qu'une portion qui déviait l'aiguille de 25 à 30 degrés environ.

Dans le principe, je me contentais de bien monter la pile avec des acides un peu affaiblis, et je cherchais à maintenir la constance en ajoutant peu à peu de l'eau et de l'acide sulfurique dans un grand élément de Bunsen, dont le zinc et le vase poreux, contenant le charbon, d'abord éloignés de 2 décimètres, étaient peu à peu rapprochés. Mais cette méthode n'était pas commode, et par suite dans la pratique elle ne conduisait pas à une constance parfaite. Alors j'introduisis dans le courant principal un grand rhéostat à mercure fort commode, où par le simple mouvement d'un robinet on faisait très-facilement varier les résistances. Il était d'abord formé de deux grands tubes, que l'on avait soudés dans les deux tubulures du robinet particulier qui se trouve dans le bas des manomètres de M. Regnault. Un fil

de platine était placé dans l'un d'eux. Deux plaques soudées, l'une à la vis où il était fixé, l'autre au robinet, permettaient facilement de l'introduire dans le courant. On versait du mercure dans la branche vide, et on plaçait un pot au-dessous du robinet. On conçoit qu'en tournant convenablement le robinet, on affaiblissait ou augmentait la résistance en faisant monter ou descendre le mercure dans la branche qui renfermait le fil de platine.

Ainsi on était maître de l'intensité variable du courant.

Cependant, je ne parvenais pas à maintenir stationnaire l'aiguille de la boussole. Elle marchait par sauts brusques, et non d'une manière continue, lorsque le courant faiblissait ou qu'on faisait varier la résistance du rhéostat. Il me parut qu'il y avait là une grande difficulté expérimentale, à laquelle je ne remédiai pas complétement en travaillant le pivot avec une pierre et de l'huile. Il fallait, en général, donner de petits coups à la boussole. Enfin, après avoir lu dans le Mémoire de M. Regnault sur la mesure des températures par les courants électriques, que, lui aussi, avait rencontré ces difficultés, je me décidai à faire une nouvelle aiguille qui pût être suspendue par un fil de cocon, et comme je n'avais à constater que la persistance de l'intensité du courant, je n'eus pas à me préoccuper de la difficulté du centrage.

Je pus alors obtenir un courant d'une constance parfaite.

Après toutes ces modifications dans les diverses parties de l'appareil, chaque expérience marcha avec une extrême régularité. Trois personnes étaient nécessaires pour l'opération. La première, au moyen d'un des rhéostats, maintenait stationnaire l'aiguille de la boussole des tangentes, la deuxième agitait l'eau du calorimètre et observait les thermomètres ; la troisième ramenait au zéro l'aiguille du galvanomètre différentiel, soit au moyen du rhéostat, soit au moyen de la manivelle du treuil sur lequel s'enroule le fil de la spirale. Les observations étaient notées de cinq minutes en cinq minutes. Cependant, je n'obtenais pas encore tou-

jours exactement la même élévation de température pour une résistance constante.

Après bien des essais, je finis par m'apercevoir que ces différences étaient d'autant plus grandes que la température de la salle dans laquelle nous opérions avait subi de plus grands et de plus rapides changements. Il y a, en effet, dans la différence des températures extérieures la cause d'une foule de variations dans la résistance des fils, le mode de refroidissement du calorimètre, l'évaporation de l'eau, qui doivent évidemment avoir une influence, et d'autant plus grande d'ailleurs que la température est plus élevée.

Ce n'est donc enfin qu'en maintenant à peu près une température constante dans mon laboratoire, ce que permettait assez facilement la disposition des salles avec lesquelles il est en communication, que je suis parvenu à régulariser les expériences. J'ajouterai que je regrette de ne pas avoir opéré en hiver. Alors, au moyen de la glace, j'aurais plus exactement maintenu les parties importantes de l'appareil dans un milieu à température constante.

Le tableau suivant indique les résultats que j'ai obtenus.

	Élévat. de températ.
	°
Hydrogène	22,3
Air.....	22,5
Hydrogène.....	22,6
Air.....	22,9
Hydrogène.....	21,8
Air.....	21,8
Hydrogène.....	22,3
Acide carbonique....	22,3
Hydrogène.....	20,6
Acide carbonique....	20,9
Hydrogène.....	19,7
Air.....	19,5

L'ensemble de ces résultats confirme donc l'explication de M. Poggendorff, et ne peut laisser aucun doute sur ce fait, que la quantité de chaleur développée par le passage d'un courant électrique dans un fil métallique ne dépend que de la résistance de ce fil au moment même du passage. La loi de M. Joule doit donc conserver toute sa généralité, et les phénomènes observés par M. Grove n'en sont qu'une éclatante confirmation.

MÉMOIRE

Sur les lois de l'écoulement des gaz à travers les pores du ciment, et sur son emploi dans la conduite du gaz de l'éclairage;

PAR M. VIARD,
Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

Depuis longtemps plusieurs fabriques de ciment se sont établies et développées dans le département de l'Isère, sous l'influence de MM. Vicat et Gueymard, ingénieurs en chef. Les produits qui ont été obtenus, soumis plusieurs fois à des expérimentations précises, ont présenté au plus haut degré les caractères de résistance des anciens mortiers. Aussi, chaque jour, les habiles directeurs de ces établissements, enhardis par le succès, en tentent-ils de nouvelles applications, et, cette année même, la direction de la Compagnie, dite du *Ciment de la Porte-de-France,* vient de faire un essai en grand, qui, s'il réussit, pourra leur fournir un débouché considérable. L'application tentée consiste à conduire le gaz de l'éclairage dans des tuyaux de ciment.

Dans une petite ville placée à six lieues de Grenoble, à Voiron, les conduites de l'usine à gaz sont formées par des tuyaux de terre vernissés. Au moment où on y lança le gaz pour la première fois, soit par suite d'une

mauvaise pose, soit par suite de difficultés inhérentes à la pose, des pertes considérables y furent reconnues. La conduite fut découverte. Mais au lieu de refaire les joints, de remplacer les tuyaux cassés, le directeur de l'usine, M. Durif, eut l'idée d'appliquer sur toutes les fuites une couche épaisse de ciment, et l'expérience lui montra que les manchons ainsi formés ne se laissaient traverser par aucun courant de gaz reconnaissable à l'approche des corps enflammés.

De là la première idée de l'emploi du ciment dans la conduite du gaz, et lorsque, en 1849, on dut faire un prolongement de 200 mètres à la conduite de Voiron, M. Durif proposa l'établissement d'un tuyau de ciment construit sur place et d'une manière continue à la façon des tuyaux de fontaine. Un premier entrepreneur refusa d'exécuter le travail, dont M. Joseph Arnaud, directeur de la Compagnie de la Porte-de-France et maintenant maire de la ville de Grenoble, se chargea à ses risques et périls, comme d'un essai destiné peut-être à le conduire à de nouveaux travaux.

La construction eut lieu au mois de février 1849, et le tuyau, qui ne présentait d'ailleurs dans son parcours aucune fuite reconnaissable à l'odorat, ne parut pas augmenter les pertes générales de la conduite totale.

C'est à la suite de ces premiers essais qu'une nouvelle usine à gaz s'étant élevée à Grenoble, la Compagnie qui les avait tentés proposa de faire la conduite en ciment, et elle soumissionna les travaux au tiers du prix des tuyaux de fonte, à la moitié du prix des tuyaux Chamaroy.

A l'occasion de cette construction, j'ai fait sur les tuyaux de ciment quelques expériences qui pourront peut-être, par la suite, fournir quelques renseignements utiles.

Je dirai d'abord quelques mots sur la manière dont se font ces tuyaux.

On creuse le fossé, on unit le terrain. L'ouvrier place

alors parallèlement l'une à l'autre deux planches de $1^{m},50$ environ de longueur, reliées par deux cadres de fer, de manière à ne pouvoir s'écarter, et maintenues à distance d'un côté par la partie du tuyau déjà faite, et en avant par une troisième planche.

Cette troisième planche est percée d'un trou qui a le diamètre intérieur du tuyau que l'on veut fabriquer, et, par ce trou, on fait entrer un mandrin en zinc un peu conique de la longueur du tuyau, que l'on pousse jusqu'à ce qu'il vienne s'appuyer sur le vide du bout de tuyau précédemment fait.

Alors on gâche très-rapidement 1 volume de ciment dans lequel on introduit 1 volume de sable non terreux. On gâche de nouveau, et on verse enfin 1 volume de cailloux bien lavés et mouillés. Lorsque le mélange est parfait, on coule dans l'espèce de cadre dont nous avons tout à l'heure parlé.

Le ciment prend rapidement, et on remue un peu le mandrin de manière à ce que le ciment n'y adhère pas.

Au bout de quelques minutes, le mandrin peut se retirer; on l'essuie, on nettoie les planches et l'auge, et une nouvelle opération peut être recommencée.

La première question que soulève l'emploi de ces nouveaux tuyaux est évidemment celle de savoir s'ils sont perméables au gaz, ou plutôt s'ils peuvent être traversés par des courants de gaz.

C'est cette question que M. Lory, professeur de Géologie à la Faculté de Grenoble, et moi, nous cherchâmes d'abord à résoudre.

Nous opérâmes sur un tuyau de ciment pur, fabriqué par M. Dumolard, avec le ciment dit de la Porte-Saint-Laurent. Aux deux extrémités du tuyau on avait placé des tubes de verre qui, au moyen de tubes en caoutchouc, furent unis, l'un avec un manomètre à mercure, l'autre avec un petit robinet en cuivre bien travaillé. Nous y introdui-

simes successivement, sous une pression de quelques centimètres de mercure, de l'air, de l'hydrogène, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique; mais toujours le mercure descendit dans le manomètre au moment de la fermeture du robinet.

Nous supprimâmes les jointures en caoutchouc en soudant directement le manomètre et le robinet dans le ciment. Nous remplaçâmes même le robinet par un mode de fermeture plus sûr en employant du mastic fusible, comme l'a fait M. Regnault dans ses *Recherches sur la dilatation des gaz à de hautes pressions* (1), et toujours l'abaissement du mercure dans le manomètre suivit la fermeture du tube.

D'après ces expériences, il ne peut y avoir aucun doute sur le fait du passage des gaz à travers les pores du ciment.

Au reste, pour moi le fait me paraît évident à priori. Quiconque a mis un morceau de ciment dans l'eau a pu reconnaître qu'il y a alors absorption d'eau et dégagement d'une multitude de bulles gazeuses. M. Vicat, dans l'ouvrage qu'il a publié en 1828, sous le titre de : *Résumé des connaissances actuelles sur les mortiers, ciments, etc.*, dans un tableau fort étendu et que, par parenthèse, certains auteurs ont peut-être historiquement trop souvent négligé, a indiqué les quantités d'eau absorbées par les mortiers hydrauliques, proportion considérable qui, dans les ciments, atteint et dépasse souvent 20 pour 100. Évidemment l'absorption de l'eau ne peut se faire que par les lacunes laissées entre les particules, et il est impossible d'admettre que les intervalles qui laissent passer l'eau ne puissent laisser passer les gaz, d'autant plus que le dégagement des bulles indique avec évidence qu'il existe entre elles une communication.

Le fait de la perméabilité des tuyaux ne doit pas faire rejeter l'emploi du ciment; il ne pourrait le faire qu'au-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 58.

tant qu'elle dépasserait certaines limites. J'ai donc dû mesurer les pertes.

Tous les résultats dont je parlerai dorénavant ont été observés sur des tuyaux faits avec du ciment de la Porte-de-France, ou, plus exactement, avec le mélange par parties égales de ciment, de sable et de gravier, que l'on emploie ordinairement dans ce genre de construction ; et je saisis ici avec empressement l'occasion qui se présente à moi de remercier MM. Arnaud, Vendre et Carrière de toute la complaisance qu'ils m'ont montrée pour faciliter mes expériences.

La première disposition que j'ai employée est très-simple. On bouchait les tuyaux par une de leurs extrémités, et, après les avoir dressés verticalement sur cette extrémité comme base, on introduisait par l'ouverture supérieure un tube de verre, dont l'une des extrémités plongeait jusqu'au fond du tuyau, et dont l'autre en dépassait la tête de quelques décimètres; puis on bouchait la partie supérieure du tuyau avec du sable et du ciment convenablement gâchés.

De cette manière, si le tuyau avait été imperméable, l'air intérieur n'aurait communiqué avec l'extérieur que par le tube de verre, et, lorsque par l'addition d'une petite quantité d'eau, cette communication était interrompue, le gaz, après une certaine compression, aurait dû par sa résistance empêcher l'entrée de nouvelles quantités d'eau.

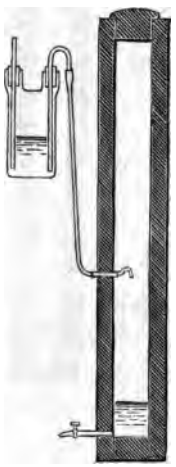
En fait, le liquide s'abaisse toujours.

Dans mes premiers essais, je jugeais de la perte d'après la quantité d'eau versée, sans tenir compte de l'absorption de l'eau par la matière du tuyau (méthode n° 1). Plus tard, pour isoler ces deux effets, et d'après le conseil de M. Gueymard, je disposai latéralement un tube destiné à faire connaître exactement la position de l'eau dans le tuyau (méthode n° 2); mais, comme on devait s'y attendre, l'expérience prouva que cette précaution n'a d'importance qu'autant que le tuyau est sec.

Il est à remarquer que, dans le procédé précédent, la pression varie à chaque instant. Le niveau change d'abord nécessairement dans l'intérieur du tuyau de ciment, et il est presque impossible, dans la pratique, de s'astreindre à maintenir exactement au même point le niveau de l'eau dans le tube de verre. Il est bien vrai que, lorsque les pressions sont de quelques décimètres, les corrections ne peuvent beaucoup changer les résultats directement observés, mais leur peu de sûreté empêcherait d'opérer sous de faibles pressions, dans le cas même où une nouvelle disposition de tube ouvert semblerait le permettre.

Dans le système que j'ai employé dans ces derniers temps, le grand tube vertical des expériences précédentes se trouve remplacé par un petit tube latéral placé au milieu du tuyau, et qui verse l'eau fournie par un flacon de Mariotte, *fig.* 1 (méthode n° 3); le niveau de l'eau se trouve ainsi constant au point de départ et au point d'arrivée.

Fig 1.

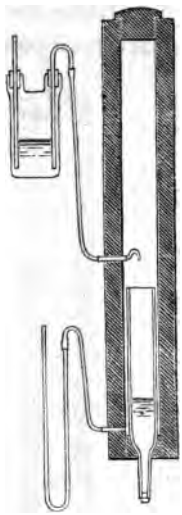


La pression est toujours mesurée par la distance qui sépare de l'orifice d'écoulement l'extrémité inférieure du tube du flacon de Mariotte; mais, pour plus de sûreté,

dans le cas de pressions très-faibles, j'ai eu la précaution de mesurer directement ces pressions en mettant les tuyaux en relation avec un manomètre à eau.

Ainsi que je le disais plus haut, il n'y a pas d'inconvénient à recueillir l'eau dans le tuyau lui-même, lorsqu'on opère sur des tuyaux humides; mais, dans le cas où les tuyaux sont secs, non-seulement il se perd un peu d'eau par imbibition; mais il se présente surtout cet inconvénient plus grand, que la perméabilité du tuyau est considérablement modifiée par l'eau qui s'infiltre dans les pores. Les deux causes d'erreur ont disparu à la fois lorsque j'ai recueilli l'eau dans une allonge cimentée à la partie inférieure, *fig.* 2 (méthode n° 4); et cette dernière addition a achevé de donner aux procédés d'observation toute l'exactitude désirable.

Fig. 2.



Au lieu d'expérimenter en mesurant directement le volume du gaz qui a filtré, on peut mesurer simplement les modifications que subit le gaz dans sa pression, et, d'après quelques autres données faciles à concevoir, obtenir par le

calcul la perte pendant la durée de l'expérience. Ce procédé, qui peut servir quand la perte est très-faible, devient, je crois, beaucoup moins exact lorsque le tube est très-poreux, parce que le décroissement rapide dans la pression termine l'expérience en quelques minutes, et qu'il ne serait pas alors impossible que des phénomènes d'absorption momentanée n'exerçassent une grande influence sur le résultat. Aussi ne l'ai-je employé que dans des cas très-rares. Après chaque expérience, j'ai mesuré les dimensions des tuyaux, et j'ai rapporté la perte au mètre carré et à l'heure.

Je passe maintenant à l'exposition des résultats que j'ai obtenus.

D'après l'usage en vue duquel les expériences étaient faites, la perméabilité aurait dû être mesurée sous des pressions de quelques centimètres seulement, car ce sont celles que l'on trouve dans les gazomètres. Mais ce mode aurait eu l'inconvénient d'exiger beaucoup de temps. Aussi la plupart de mes expériences ont-elles été faites sous des pressions très-supérieures; et comme d'ailleurs elles ont été très-différentes entre elles, il m'a été nécessaire, pour pouvoir comparer les résultats et en déduire des conclusions pratiques, de déterminer tout d'abord la loi qui lie les vitesses d'écoulement aux pressions.

Mes expériences ont été faites avec de l'air et du gaz d'éclairage; et j'ai successivement opéré sur des tuyaux humides et des tuyaux secs. Dans le premier cas, je laissais un peu d'eau séjourner au fond des tuyaux; alors il est indifférent d'employer la méthode n° 3 ou la méthode n° 4. Dans le second cas, la disposition n° 4 est la seule qui puisse être adoptée, et l'on doit avoir soin, dans le courant de l'opération, de ne pas laisser le liquide déborder de l'allonge.

Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau suivant, où la première colonne donne les pressions; la

deuxième, le temps nécessaire à l'écoulement d'une certaine quantité d'eau constante pour chaque série; la troisième, les pertes par heure rapportées au mètre carré. Leur ensemble conduit à cette loi, que les pertes sont proportionnelles aux pressions, comme on peut s'en assurer en comparant les nombres calculés d'après la loi avec les nombres donnés par l'expérience.

I. Tuyau gâché très-ferme, pâte de ciment, de sable et de cailloux, bien homogène.

L. Tuyau coulé, presque liquide. Tous les cailloux tombèrent au-dessous du mandrin.

E. Tuyau ayant servi pendant dix-huit mois de conduite pour fontaine, laissé un mois à l'air.

C Tuyau ordinaire.

PRESSIONS en centimètres d'eau.	DURÉES DE L'ÉCOULEMENT		PERTES PAR MÈTRE CARRÉ	
	observées.	calculées.	observées.	calculées.
		Tuyaux humides, disposition n° 4.		
		Tuyau I.		
222,0	m 23,0	m 22,5	lit 2,80	lit 2,86
222,0	22,0	22,5	2,92	2,86
68,0	70,0	73,5	0,92	0,88
222,0	22,0	22,5	2,92	2,86
68,0	77,0	73,5	0,84	0,88
222,0	22,5	22,5	2,86	2,86
68,0	75,0	73,5	0,86	0,88
222,0	22,5	22,5	2,86	2,86
68,0	74,0	73,5	0,87	0,88
		Tuyau L.		
27,0	19,0	20,1	10,01	9,46
12,0	47,0	45,3	4,05	4,19
27,0	20,0	20,1	9,51	9,46
64,0	9,0	8,4	21,13	22,64
27,0	20,0	20,1	9,51	9,46
64,0	9,0	8,4	21,13	22,64
27,0	19,7	20,1	9,65	9,46
12,0	43,0	45,3	4,42	4,19
27,0	19,5	20,1	9,75	9,46
64,0	8,8	8,4	21,61	22,64
27,0	20,0	20,1	9,51	9,46
12,0	43,0	45,3	4,42	4,19
27,0	19,5	20,1	9,75	9,46
64,0	9,0	8,4	21,13	22,64
		Tuyau L.		
27,0	20,5	21,0	9,28	9,06
12,0	46,0	47,3	4,14	4,02
6,0	90,0	94,6	2,11	2,01
3,5	162,0	162,2	1,17	1,18
6,0	97,0	94,6	1,96	2,01
3,5	169,0	162,2	1,13	1,18
12,0	49,0	47,3	3,88	4,02

[Suite.] *Expériences sur l'air atmosphérique.*

PRESSIONS en centimètres d'eau,	DURÉES DE L'ÉCOULEMENT		PERTES PAR MÈTRE CARRÉ	
	observées.	calculées.	observées	calculées.
	Tuyaux secs, disposition n° 4.			
	Tuyau I			
	m	m	lit	lit
31,0	123	115,4	0,63	0,69
68,0	52	52,0	1,53	1,50
31,0	116	115,4	0,69	0,69
68,0	51	52,6	1,56	1,50
	Tuyau L.			
27,0	10	10,1	12,25	12,13
13,5	19	20,2	6,45	6,06
4,5	60	60,5	2,04	2,02
13,5	21	20,2	5,84	6,06
4,5	62	60,5	1,98	2,02
1,7	163	160,4	0,75	0,76
	Expériences sur le gaz de l'éclairage.			
	Tuyau E humide, disposition n° 3.			
40,0	60	57,0	1,23	1,29
22,0	93	103,0	0,79	0,71
12,0	208	189,0	0,35	0,39
89,0	25	25,0	2,95	2,95
121,0	18	19,0	4,10	3,88
	Tuyau C sec, disposition n° 4.			
5,0	95	99,0		
10,0	50	49,5		
20,0	24	24,7		
10,0	51	49,5		
5,0	102	99,0		

J'avais d'abord eu l'idée de n'étudier la perméabilité du ciment que dans le cas du gaz de l'éclairage ; mais la néces-

sité où j'aurais été d'opérer constamment dans une usine m'a déterminé à étudier plutôt expérimentalement le rapport entre les vitesses d'écoulement de l'hydrogène carboné et de l'air ordinaire, pour pouvoir ensuite concentrer sur l'air l'étude de la perméabilité. J'ai donc successivement et à plusieurs reprises mesuré les vitesses d'écoulement des deux gaz dans les mêmes circonstances.

Tuyau G. Tuyau coupé dans la conduite de Voiron, disposition n° 3; expérience faite à Voiron.

Tuyau F. Tuyau ayant servi de conduite d'eau pendant dix-huit mois, laissé à l'air pendant un mois; disposition n° 3. Expérience faite à l'usine à gaz de Saint-Joseph.

PRESSIONS en eau.	PERTES PAR MÈTRE CARRÉ ET PAR HEURE.	
	Gaz.	Air.
	Tuyau G, disposition n° 3.	
$0^m,7$	lit 0,51 0,50	lit 0,32
	Moyenne. 0,505	Moyenne. 0,32
	Rapport..... 1,58	
	Tuyau F, disposition n° 3.	
$0^m,4$	lit 1,20 1,26 1,22 1,25	lit 0,78 0,80 0,85 0,78
	Moyenne. 1,23	Moyenne. 0,80
	Rapport..... 1,54	

Les deux rapports 1,58, 1,54 s'accordent entre eux aussi exactement que possible. M. Girard, dans ses expériences sur l'écoulement de l'hydrogène carboné et de l'air à travers de longs tuyaux, a successivement trouvé les nombres 1,50, 1,24, 1,46. La concordance entre les valeurs des rapports et les lois des vitesses suivant les pressions semblerait indiquer que la perte des gaz à travers le ciment est comparable à leur écoulement à travers de longs tubes où se fait particulièrement sentir l'influence du frottement.

Les expériences précédentes sembleraient, au premier abord, former une étude complète des tuyaux, puisqu'elles permettent de ramener toutes les perméabilités observées au cas où les tuyaux auraient été reliés au gazomètre d'une usine à gaz.

Cependant ce serait une erreur grave de prendre les pertes ainsi obtenues pour les pertes que la pratique doit rencontrer. Car les plus simples expériences prouvent que la perméabilité d'un même tuyau est variable, et, dès lors, nous avons à étudier la cause de ces variations afin de ne prendre dans les pertes observées que celles qui correspondent aux circonstances où les tuyaux doivent être employés.

La série des variations qu'éprouve un même tuyau dans sa perméabilité se montre dans le tableau suivant, où la première colonne indique le nombre de jours écoulés depuis la construction (tuyaux A et B), ou l'extraction de terre (tuyau F); la seconde, le mode d'opération; et la troisième, la perte par heure et par mètre carré.

A. Tuyau enlevé de l'une des rues de Grenoble au moment où il allait être placé dans la canalisation.

B. Tuyau construit exprès pour l'expérience.

F. Tuyau ayant servi pendant dix-huit mois de conduite pour fontaine.

JOURS écoulés.	MODE D'OPÉRATION.	PERTE.
	Tuyau A, pression 0m,7.	
2	Disposition n° 1 par le changement de la force élastique	lit 1,1
4	Idem	3,8
9	Idem	Plus grande.
9	Disposition n° 2, par la mesure des volumes	7,6
25	Disposition n° 2	Beaucoup plus grande.
	Tuyau B, pression 0m,7.	
1	Disposition n° 1 par le changement dans la force élastique	0,57
3	Idem	1,71
8	Disposition n° 2, par la mesure des volumes	3,23
24	Disposition n° 4, tuyau humide	10,23
	Tuyau F, pression 0m,7.	
2	Disposition n° 1, par le changement dans la force élastique	0,06
3	Idem	0,14
6	Disposition n° 1, d'après l'eau versée	0,31
9	Disposition n° 2, par la mesure des volumes	0,55
26	Disposition n° 3	1,40

Les pertes obtenues avec ces trois tuyaux ont été évidemment en augmentant avec le temps.

Cet ensemble de résultats, les premiers que j'ai obtenus, me jetèrent longtemps dans une grande incertitude. J'avais d'abord une tendance à rejeter les premières observations comme faites peut-être avec moins de soin; et ce qui me portait à ce rejet, c'était l'idée d'accroissement de résistance que les ciments éprouvent avec le temps. Cependant la persistance des résultats dans des séries analogues me força à admettre cet accroissement comme un fait.

Et cependant, la comparaison des séries semblait aussi indiquer que l'âge diminuait la perméabilité; car, en par-

tant du moment de l'extraction du tuyau F, les pertes de ce dernier se sont toujours maintenues beaucoup au-dessous de celles des deux premiers.

En somme, j'ai reconnu que la perméabilité des tuyaux augmente lorsqu'ils sont à l'air, et qu'elle diminue lorsqu'ils restent enfouis en terre.

J'ai parfaitement vérifié le fait sur deux tuyaux I et K, construits le même jour, de la même manière, disposition n° 4. Deux jours après la construction, le tuyau I perdait $o^{l},3o$, le tuyau K $o^{l},35$. On continua de laisser le tuyau I au contact de l'air, tandis que le tuyau K était entouré de sable humide. Le tuyau I, au bout de dix jours, perdait $1^{l},82$; la perte du tuyau K diminua rapidement, et, au bout de deux jours, elle était inférieure à $o^{l},04$ pour s'annuler presque le surlendemain; et lorsque, au bout de quatre mois, on enleva le sable qui l'entourait pour recommencer la mesure des pertes, on les trouva bien inférieures aux pertes primitivement observées sur le tuyau I.

Cette distinction conduit tout de suite à l'explication de l'anomalie apparente que j'ai signalée.

Les intervalles moléculaires qui, dans le ciment, donnent lieu aux pertes, doivent dépendre non-seulement de l'état du ciment lui-même, mais encore de l'eau qui s'y trouve.

Le ciment, avec le temps, en présence de l'humidité, augmente de densité et de résistance; c'est ce genre d'effet qui diminue la perméabilité lorsque le tuyau reste en terre. Le tuyau se dessèche à l'air, et voilà la cause de l'augmentation de perméabilité dans les tuyaux laissés au contact de l'air, surtout s'ils sont exposés au feu et au soleil.

L'influence de la quantité d'eau absorbée se montre plus particulièrement dans les expériences faites sur le tuyau F, parce que ce tuyau, construit depuis dix-huit mois, devait avoir une constitution presque stationnaire. Ce tuyau, qui, deux jours après son extraction, ne perdait que $o^{l},06$

sous la pression de $0^m,7$ par mètre carré, perdit ensuite des quantités croissantes jusqu'à $1^l,40$ au bout de vingt-sept jours. Et ce qui prouve bien toute l'influence de la dessiccation dans cette augmentation de perméabilité, c'est que ce tuyau, ayant été abandonné plusieurs jours dans l'eau, revint à son état primitif.

La même influence s'observe encore très-bien lorsqu'en opérant par la méthode n° 4, sur un tuyau bien sec, on fait déborder l'eau de l'allonge. Presque immédiatement la perméabilité diminue, et pendant quelques heures elle continue à diminuer jusqu'à ce qu'elle arrive à un état stationnaire. Souvent ainsi la perte est réduite de plus de moitié.

Mais indépendamment de ces deux premiers genres d'influence, l'âge du tuyau, son état d'humidité, il en est un troisième qui se montre de la manière la plus évidente lorsqu'on compare les perméabilités d'un grand nombre de tuyaux : c'est leur mode de construction. On sait, d'après les observations de M. Vicat, que les mortiers hydrauliques et les ciments, lorsqu'ils sont gâchés fermes, sont beaucoup plus denses et absorbent beaucoup moins d'eau que lorsqu'ils sont gâchés clairs. Les premiers paraissent donc à priori devoir être moins perméables que les seconds.

C'est déjà ce que je vis en comparant les pertes éprouvées par les tuyaux A et B après qu'ils eurent été exposés un même nombre de jours à l'air. Le tuyau A était un produit de la fabrication courante, le tuyau B avait été construit avec soin, et, au bout de huit jours, le premier perdait plus du double de la quantité d'air perdue par le second. C'est pour mettre hors de doute l'influence du mode de gâchage que j'ai fait construire les tuyaux I et L. La gâchée du tuyau I fut extrêmement ferme; celle du tuyau L fut liquide. La différence avait été poussée à l'extrême. Deux ou trois jours après le moulage, le tuyau L perdait quatre à cinq fois plus que le tuyau I; mais le rapport alla

en augmentant avec le temps, au moins dans une certaine limite. Au bout d'un mois, ce rapport montait à plus de 20, comme on peut le reconnaître en comparant les nombres du tableau I.

En résumé, on voit que la perméabilité dépend à la fois de la construction du tuyau, de son âge et de la quantité d'eau qu'il renferme dans ses pores. Et s'il m'est permis de hasarder quelque hypothèse, je pense que, lorsque les ciments diffèrent les uns des autres par cette série de causes, on peut déjà connaître d'une manière assez approximative leur perméabilité relative en comparant les quantités d'eau qui peuvent être absorbées par un volume déterminé de la matière, car la quantité d'eau absorbée doit correspondre à la porosité du ciment.

La discussion précédente me permet de faire comprendre l'utilité de quelques précautions expérimentales que j'ai dû prendre dans mes recherches, et dont l'oubli pourrait conduire à des résultats contradictoires.

Dans les expériences où l'on veut reconnaître l'influence de la pression ou encore l'influence de la nature du gaz, il faut, pendant la durée de chacune des séries, que l'état général du tuyau, et plus particulièrement son état d'humidité, restent constants; et c'est cette condition que j'ai remplie, soit en humectant longtemps à l'avance la base du tuyau, soit en évitant au contraire tout contact de l'eau avec le tuyau.

C'est pour la même raison que dans les expériences destinées à montrer l'influence du contact de l'air sur la perméabilité, il ne faut comparer que les expériences faites dans l'une seule de ces conditions, quoiqu'il vaille mieux éviter toujours le contact de l'eau.

Quand il s'agit de montrer que les tuyaux qui sont restés longtemps enfouis en terre perdent moins que les tuyaux neufs, ou encore que la perméabilité diminue avec le temps de l'enfouissement, ce n'est pas sur des tuyaux com-

plétement humides qu'il faut opérer, car leurs pertes seraient à peu près nulles, mais sur des tuyaux qui ont éprouvé pendant le même temps l'action desséchante de l'air. Je ne saurais assez insister sur la nécessité de ces précautions, car c'est pour les avoir négligées que j'ai été obligé de rejeter la plupart des expériences que j'avais faites dans le principe.

Je reviens maintenant à la question de l'emploi du ciment dans la conduite du gaz de l'éclairage.

Si, de l'ensemble des recherches qui ont précédé, nous tirons quelques conclusions pratiques, nous admettrons que la perte gazeuse doit être variable, que, toutes choses égales d'ailleurs, elle doit aller en diminuant avec l'âge du tuyau, mais qu'elle doit varier à chaque instant avec les conditions d'humidité du terrain.

Dans toutes les observations que j'ai faites, la plus grande perte a été de 10 litres par mètre carré à l'heure, sous une pression de 24 centimètres. Dans le cas où l'air aurait été remplacé par du gaz d'éclairage, la perte aurait été, sous la pression ordinaire des gazomètres (3 centimètres), de $1^{l},88$.

Mais il faut se rappeler que ce tuyau, laissé vingt-quatre jours à l'air depuis sa construction, était dans des conditions de sécheresse dans lesquelles un tuyau parcouru par un gaz humide ne peut jamais se trouver. Peut-être, d'ailleurs, n'avait-il pas été bien construit.

Quoi qu'il en soit, une conduite comme celle de Grenoble, qui peut équivaloir à 10 000 mètres de tuyau de 1 décimètre de diamètre, ne perdrait, dans les conditions, que 5 à 6 mètres cubes à l'heure. Or, comme bien des tuyaux ont donné des pertes cent fois moindres, je pense que le nombre de 6 mètres est un nombre maximum dont une bonne construction ne devrait pas approcher.

Pour voir si le passage du gaz dans les tuyaux augmente la perméabilité, je me suis rendu à Voiron; j'ai fait couper deux bouts de tuyaux dans la conduite faite il y a dix-huit

mois; j'ai obtenu pour pertes, en opérant avec du gaz de l'éclairage, sous la pression de $0^{m},7$, les nombres suivants :

Tuyau G.....	$0^{lit},51$
»	$0^{lit},50$
Tuyau H.....	$0^{lit},33$

L'expérience a été faite au mois de juillet dans des circonstances défavorables, et cependant ces valeurs ne correspondraient qu'à une perte de 60 à 70 litres à l'heure, toujours pour une conduite de 10 000 mètres de long et 1 décimètre de diamètre. En somme, les tuyaux de ciment perdent une certaine quantité de gaz par leurs pores; mais ces pertes seraient assez faibles dans le cas d'une bonne construction pour être négligées dans la pratique.

J'ajouterai enfin que des expériences comparables faites au bout de huit jours sur deux tuyaux construits en même temps, dont l'un avait été simplement construit, et dont l'autre présentait quatre soudures dans sa longueur, ont montré que les soudures n'augmentaient pas sensiblement la perméabilité générale.

La seconde question que soulève l'emploi des tuyaux de ciment est celle de la solidité.

Y a-t-il à craindre que les tuyaux placés dans les rues se rompent sous le poids des voitures?

A cet égard, on ne peut juger que par analogie d'après les nombreuses conduites en ciment qui existent déjà depuis longtemps. D'après les renseignements qui ont été fournis à la Commission par M. Arnaud, la Compagnie de la Porte-de-France a déjà construit plus de 30 kilomètres de tuyaux de ciment pour fontaines; plusieurs de ces tuyaux traversent des grandes routes, des places, sans qu'on ait reconnu d'accident, ou du moins d'accident grave, et il n'y a pas de raison pour avoir des craintes pour l'avenir, puisque le ciment augmente constamment de solidité avec le temps.

En considérant que les conduites à gaz ne trouvent pla-

cées à terre dans les mêmes circonstances que les tuyaux de conduite pour l'eau, que le gaz par son lavage, par son séjour dans le gazomètre, doit y entretenir l'humidité, il paraît probable que la marche de la consolidation sera analogue.

L'action chimique du gaz ou plutôt des matières qu'il entraîne pourrait seule, en agissant sur la matière du tuyau, en altérer la solidité.

Un bout de tuyau de la conduite de Voiron fut apporté à Grenoble et examiné avec soin par M. Gueymard et moi. Il nous parut sonner sous le choc comme des tuyaux ordinaires. Il y avait à l'intérieur une couche verdâtre qui nous parut aussi dure que le reste du tuyau. Comme cette couche semblait se modifier avec le temps, j'allai assister moi-même à la séparation de deux nouveaux bouts de la conduite de Voiron. Leur intérieur était revêtu d'une couche de 3 millimètres entièrement noirâtre, au delà de laquelle le ciment avait conservé sa couleur ordinaire. La ligne de démarcation était nette à la vue. Cette couche noirâtre m'a paru aussi dure que le reste du ciment. Pour la détacher, il fallait employer le ciseau, et la séparation ne paraissait pas se faire plus facilement entre les deux couches que dans la masse. Elle s'altérait rapidement au contact de l'air, et devenait successivement verdâtre et blanche; mais même alors elle conservait son vernis et son brillant sans s'égrener.

La formation de cette couche noirâtre se fait presque entièrement dans les premiers temps du passage du gaz, les couches formées tout d'abord protégent le reste du tuyau, et lorsqu'on réfléchit à leur solidité, il ne paraît pas probable que la résistance des tuyaux en puisse être sensiblement diminuée. Il est facile de juger, d'après ce qui précède, de la conclusion que j'ai cru devoir tirer de mon travail. Les tuyaux de ciment me paraissent devoir remplir des conditions suffisantes d'imperméabilité et de solidité.

Il a été construit dans ces derniers temps deux grandes conduites en ciment, l'une à Grenoble, l'autre à Marseille. Leur exécution permettra probablement de résoudre certaines questions que je n'ai pu aborder dans ce Mémoire.

Le travail que je public a été exécuté en ce moment à Grenoble, sous les yeux de MM. Vicat et Gueymard, et, en terminant, je les prie d'accepter mes remercîments pour les conseils qu'ils ont bien voulu me donner, et qu'ils voudront bien, je l'espère, me continuer.

Grenoble, 15 août 1851.

SUR LES MOUVEMENTS IMPRIMÉS PAR UN AIMANT AUX LIQUIDES TRAVERSÉS PAR LES COURANTS;

PAR M. JAMIN.

Un voltamètre, dans lequel on décompose l'eau par une pile, étant placé dans le voisinage d'un électro-aimant énergique, devient le siége de mouvements compliqués; les gaz, au lieu de s'élever verticalement autour des électrodes, reçoivent des impulsions qui les transportent obliquement : le liquide lui-même est entraîné, tourne dans le vase qui le contient, suivant des directions variables, quand la situation du voltamètre, l'orientation des électrodes, la forme ou l'étendue de la masse liquide éprouvent des modifications.

Comme les gaz dégagés et l'eau où ils se forment subissent isolément des actions magnétiques ou diamagnétiques, on incline naturellement à attribuer les mouvements que l'on observe à l'influence des pôles de l'aimant sur la masse du liquide et sur les bulles gazeuses qui prennent naissance. Au premier abord, l'observation des phénomènes confirme

cette pensée, car la direction que suivent les gaz est souvent celle des forces diamagnétiques. J'en citerai un exemple.

J'emploie comme voltamètre un petit vase de verre cylindrique; le fond est percé de deux trous dans lesquels passent deux fils de platine : ceux-ci sont fins et courts, et le liquide qui remplit l'appareil dépasse de beaucoup leur extrémité supérieure. Je place ce vase au milieu de l'intervalle qui sépare les deux pôles horizontaux d'un appareil de Faraday : le plan vertical qui contient les électrodes peut faire avec celui qui passe par les pôles magnétiques un angle quelconque, et que l'on fait varier à volonté ; je fais passer dans le voltamètre un courant suffisant pour décomposer l'eau, et je dirige dans l'électro-aimant celui d'une pile de 10 grands éléments de Bunsen. Aussitôt que l'aimantation est produite, les deux gaz se dirigent perpendiculairement au plan des poles; l'oxygène marche dans un sens, l'hydrogène dans le sens opposé : les forces qui entraînent les gaz sont donc normales à la ligne des pôles; elles sont de signe contraire pour l'oxygène et l'hydrogène.

En laissant le voltamètre au même lieu, on peut orienter les électrodes de diverses manières ; on peut les placer dans le plan des pôles ou perpendiculairement. Dans le premier cas, les gaz obéissent à un couple, le liquide est entraîné avec eux et dans le même sens, et un mouvement rapide de rotation s'établit dans la masse entière. Dans le cas où les électrodes sont dans un plan perpendiculaire à l'axe des pôles, les gaz se meuvent dans ce plan, marchent l'un vers l'autre, et semblent s'attirer pour un sens donné d'aimantation; ils s'éloignent, au contraire, et paraissent se repousser quand les pôles changent de nom. Il est évident que si les électrodes étaient mobiles, elles se placeraient perpendiculairement à la ligne des pôles comme une aiguille diamagnétique.

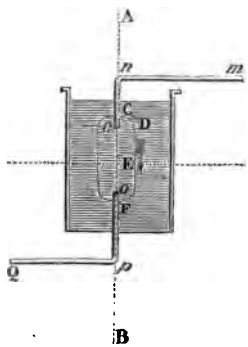
Cette analogie se maintient encore en éloignant le voltamètre de la ligne des pôles. Les mêmes actions se pro-

duisent avec des intensités décroissantes; mais toujours les deux gaz se dirigent en courants situés dans des plans verticaux parallèles et dont les sens sont inverses : ils cessent d'être perpendiculaires au plan des pôles, mais ils sont toujours perpendiculaires à la direction que prendrait une petite aiguille aimantée placée au même lieu; les forces qui sollicitent les gaz sont donc tangentes aux lignes diamagnétiques.

Mais, quoique ces phénomènes simulent jusqu'à un certain point les actions diamagnétiques, il faut se garder de les attribuer à la même cause; on peut les expliquer aisément sans hypothèse aucune, en faisant l'application des lois connues de l'électromagnétisme. On peut remarquer, en effet, que partant de l'électrode positive pour arriver au fil négatif, le courant électrique s'établit dans l'eau acidulée, et que chacun des filets liquides qui le transmet pouvant être assimilé à un conducteur quelconque, subit les actions des pôles de l'aimant, actions qui sont incomparablement plus puissantes que la force diamagnétique et qui devront la dissimuler. Le liquide sera donc mis en mouvement; il entraînera les gaz dégagés, et le déplacement de ceux-ci rendra sensible aux yeux celui qui se produira dans les couches liquides voisines des électrodes. C'est ce que nous allons établir par certains cas très-simples.

Je place verticalement en AB l'axe de l'électro-aimant,

Fig. 1.



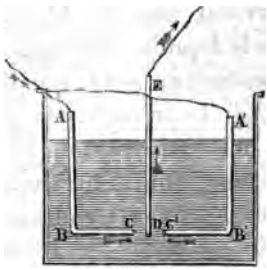
je dispose entre les deux pôles un voltamètre cylindrique; le courant y parvient par un fil *mnc*, qui s'enfonce verticalement dans le liquide, suivant la direction de l'axe; il sort par un conducteur *op*Q, qui est lui-même vertical et qui prolonge le premier. On conçoit maintenant que, partant d'un point tel que C du fil supérieur, le courant se séparera en une infinité de rameaux divergents, qui descendront verticalement et viendront se réunir en convergeant sur chacun des points du fil inférieur. Si un semblable courant, CDEF, était transmis par un conducteur métallique dont toutes les parties fussent invariablement liées entre elles, il aurait autour de l'axe des pôles un moment de rotation égal à zéro, car les actions sur la première moitié CDE seraient détruites par l'effet exercé sur la seconde EF. Mais, dans le cas qui nous occupe, les divers éléments du courant liquide sont indépendants, et l'action spéciale exercée sur chacun d'eux leur imprimera un mouvement spécial; et comme le gaz développé se dégage au contact même des électrodes, le mouvement dont il accusera l'existence sera celui que les deux pôles combinés donneront aux éléments de courants voisins des fils. Or ces éléments vont en divergeant autour de chaque tranche de l'électrode positive, et en convergeant vers chaque point du fil négatif; dès lors il y aura des mouvements de rotation, ils seront inverses sur le contour des fils, et les gaz devront tourner en se dégageant.

L'expérience se fait très-aisément, et les résultats sont conformes à la théorie; les deux gaz décrivent autour des fils des hélices ascendantes : l'une est dextrorsum, l'autre sinistrorsum. Il convient d'employer des fils de platine un peu gros, et même de coller à l'extrémité de l'un d'eux un disque de papier horizontal, pour séparer les moitiés supérieure et inférieure du liquide, afin d'empêcher les deux gaz de se mêler.

Laissons l'appareil dans le même état, seulement faisons

descendre le courant par un double conducteur ABC,

Fig 2.

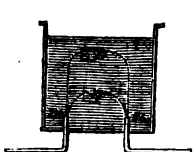


A'B'C'. Les parties AB, A'B' sont vernies, les deux branches horizontales BC, B'C' sont nues. Puis disposons dans l'axe le fil négatif ED, dont toutes les parties, à l'exception du point D, sont également vernies. Il est clair que les courants traverseront horizontalement le liquide, partant des branches BC, B'C', et venant se rencontrer sur l'axe au point D. Ils devront tous éprouver un mouvement de rotation dans le même sens. On voit, en effet, les gaz s'élever de BC et de B'C', monter en spirale, et bientôt la masse liquide tout entière est animée d'un mouvement rapide. Il est superflu d'ajouter que la rotation s'arrête et change de sens aussitôt que l'on intervertit les pôles.

Si l'on fait arriver le courant par ABC, et si le fil C'B'A' est en rapport avec le pôle négatif, les gaz développés sur BC et B'C' se dirigent tous les deux perpendiculairement au plan ACC'A', et du même côté de ce plan.

J'arrive à l'expérience que j'ai décrite en commençant : les pôles de l'aimant sont sur une ligne horizontale, et le voltamètre est placé entre eux ; le courant arrivant dans le liquide par le fil *m* se divise en diverses branches *mpn*, *mqn*,

Fig. 3.

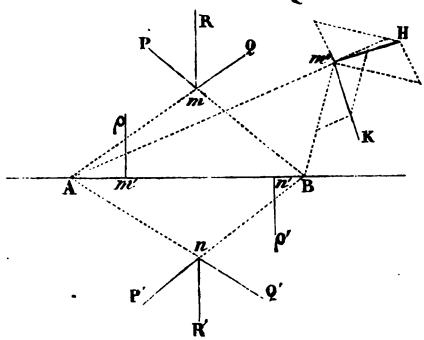


lesquelles se composent de parties verticales ascendantes

vers le fil m, et descendantes vers le point n : c'est sur ces parties que se produit l'action des pôles. Si les deux électrodes plongeaient à la partie supérieure de l'eau, au lieu d'être mastiquées dans le fond du vase, les courants liquides seraient descendants contre le fil positif, et ascendants contre le pôle négatif, et l'action changerait de signe.

Si le fil ascendant est en m, les actions des deux pôles A et B seront deux forces mP et nQ normales aux plans

Fig. 4.



menés par le courant et chacun des deux pôles, elles auront une résultante mR, et le liquide sera chassé perpendiculairement à la ligne des pôles. Sur le courant descendant n, les actions seront inverses, et le gaz prendra la direction nR'; quand les deux pôles changeront de nom, les actions changeront de signe, et les deux gaz, au lieu de s'éloigner l'un de l'autre, tendront à se rapprocher.

On peut placer les électrodes en m' et en n'; les forces résultantes auront alors les directions $m'\rho$, $n'\rho'$ parallèles et de signe contraire, et le liquide prendra dans le voltamètre un mouvement de rotation.

Supposons enfin que le fil ascendant soit en m''; la direction m''H de la résultante se trouvera en construisant le parallélogramme des forces exercées par chacun des deux pôles A et B. Ces forces sont en raison inverse du carré des distances, et perpendiculaires aux lignes m''A, m''B. D'un autre côté, si l'on plaçait en m'' le pôle austral d'une

aiguille aimantée, les actions exercées sur lui par les pôles A et B seraient encore en raison inverse du carré des distances, mais dirigées suivant Am'' et Bm'', leur résultante $m''K$ serait perpendiculaire à $m''H$. On voit ainsi que la direction d'une aiguille aimantée serait perpendiculaire à celle des courants gazeux que l'on remarque dans le voltamètre; elle se place tangentiellement à la ligne magnétique qui passe en n'', et les gaz se meuvent suivant la ligne diamagnétique.

Cette dernière vérification ne peut laisser aucun doute sur l'exactitude des explications précédentes; elle est en même temps comme une démonstration de la loi de l'action des aimants sur les courants.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur un mode de formation particulier de l'acide propionique; par M. A. Strecker (1).

On sait que l'acide propionique (métacétonique) a été obtenu d'abord par M. Gottlieb, par l'oxydation de la macétone, au moyen de l'acide chromique, et par la fusion du sucre ou de la mannite avec l'hydrate de potasse.

L'acide pseudo-acétique que M. Nöllner avait obtenu par la fermentation du tartre brut est identique, d'après M. Dumas, à l'acide propionique qui se forme par la décomposition de l'éther cyanhydrique sous l'influence de la potasse. M. Nicklès avait regardé cet acide pseudo-acétique comme une combinaison chimique d'acide butyrique et d'acide acétique (2). M. Böhme dit avoir obtenu l'acide pro-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVI, p. 80.

(2) On conçoit parfaitement l'existence d'acides isomériques dans la série $C^nH^nO^4$. Les formules suivantes pourraient exprimer la constitution

pionique par la fermentation des haricots et des lentilles sous l'eau. M. Keller le prépare par la fermentation d'un mélange de son et de débris de peau. Enfin M. How l'a vu se former par la fermentation de l'acide citrique.

Voici un mode de formation de l'acide propionique qui n'a pas encore été observé.

Lorsque, d'après les indications de M. Bensch (1), on expose pendant quelques jours à une température de 30 degrés un mélange d'eau, de glucose (obtenu en faisant bouillir le sucre avec l'acide tartrique), de craie, de lait aigre et de fromage, toute la masse se prend en une bouillie épaisse formée par des cristaux de lactate de chaux. La liqueur séparée de ces cristaux renferme, indépendamment du sel de chaux, une petite quantité de mannite.

Quand le mélange fermente à une basse température, il se forme beaucoup moins de lactate de chaux, mais en revanche une quantité notable de mannite.

Un grand vase en terre rempli de ce mélange de lactate de chaux et de mannite est resté exposé pendant tout l'été à une température qui n'a pas dépassé 20 à 22 degrés; de temps en temps on y a versé de l'eau pour remplacer celle qui s'évaporait sans cesse : le lactate de chaux s'est dissous peu à peu avec dégagement continuel de gaz. Au bout d'un an la chaux qui était en dissolution dans la liqueur a été précipitée par le carbonate de soude, et le liquide filtré et convenablement concentré a été traité par l'acide sulfurique. Une couche liquide s'est séparée aussitôt et s'est rassemblée au-dessus des cristaux de sulfate de soude. Ce liquide ne pouvait être de l'acide butyrique, car il se dissolvait dans une petite

---

des acides propionique et pseudo-acétique

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5O^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^3 \text{ acide propionique,}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3(C^2H^3)O^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^3 \text{ acide pseudo-acétique.}$$

D'après cette hypothèse, l'acide pseudo-acétique serait l'acide méthylacétique. (A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXI, page 174.

quantité d'eau froide. Au surplus, pour reconnaître sa véritable nature, on l'a soumis au traitement indiqué par M. Liebig, pour la séparation des acides acétique, butyrique et valérique et qui consiste à partager le liquide en deux parties égales, à saturer la moitié exactement par un alcali, à ajouter l'autre moitié et à distiller. Ce qui a passé à la distillation était un liquide fortement acide, sur lequel nageaient quelques goutelettes d'acide valérique. On les a séparés et on a neutralisé la solution par l'ammoniaque : il s'est formé un précipité blanc de propionate d'argent, renfermant probablement une petite quantité de valérate. Le sel alcalin qui a formé le résidu de la distillation ayant été décomposé partiellement par l'acide sulfurique, on a obtenu un acide volatil qui a été neutralisé par l'ammoniaque et précipité par le nitrate d'argent pur. On a obtenu ainsi du propionate d'argent pur.

La dernière portion de l'acide volatil qui restait encore combinée à la potasse a été mise en liberté par l'acide sulfurique. Elle était formée par un mélange d'acide acétique et d'acide propionique.

Voici les caractères et la composition de quelques propionates :

Propionate de potasse, $KO, C^6H^5O^3$. — Lamelles incolores, grasses au toucher, que l'on peut obtenir en versant de l'alcool absolu sur le sel convenablement concentré par l'évaporation ou en ajoutant de l'éther à la solution alcoolique. Ces cristaux sont fusibles sans décomposition et se prennent par le refroidissement en une masse feuilletée.

Propionate de soude, $Na\,O, C^6H^5O^3$.—Cristallise moins facilement que l'acétate, et reste dans l'eau mère lorsque le mélange des deux sels a laissé déposer des cristaux.

Propionate de baryte, $Ba\,O, C^6H^5O^3+HO$. — Lorsqu'on neutralise l'acide propionique par le carbonate de baryte et qu'on évapore la solution, le propionate de baryte se dépose en prismes incolores appartenant au système rhombique. Presque insoluble dans l'alcool absolu, il se dissout

assez facilement à chaud dans l'esprit-de-vin de 85 pour 100. Par le refroidissement il se dépose. Il se dissout dans 1,6 partie d'eau à 16 degrés. A 100 degrés il perd 6,1 pour 100 d'eau. Ce sel est probablement isomorphe avec l'acétate de baryte BaO, $C^4H^3O^3$ + HO.

Propionate de chaux, CaO, $C^6H^5O^3$ + HO. — Lamelles grasses au toucher, paraissant s'effleurir à l'air, peu solubles dans l'alcool.

Propionate d'argent, AgO, $C^6H^5O^3$. — Précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante en noircissant; par le refroidissement il se dépose en aiguilles fines et incolores, qui noircissent lorsqu'on les chauffe à 100 degrés; au-dessus ils fondent, se décomposent et laissent un résidu d'argent.

Sur quelques combinaisons d'Hydrargyréthyle et d'Hydrargyrométhyle; par M. A. Strecker (1).

Lorsqu'on expose à la lumière diffuse un mélange d'iodure d'éthyle et de mercure, il se forme, au bout de quelques semaines, une quantité considérable de cristaux incolores d'iodure d'hydrargyréthyle. Ces cristaux se dissolvent à chaud dans un mélange d'alcool et d'éther, et cristallisent par le refroidissement en lamelles irisées. Ils possèdent une odeur fort désagréable et très-tenace. Ils se subliment lentement à 100 degrés, fondent à une température plus élevée, et se distillent ensuite sans se décomposer, même lorsqu'on les chauffe brusquement. A la lumière solaire, ils se colorent en jaune, puis en rouge, et se transforment en iodure de mercure. Il se dissolvent à peine dans l'eau, et difficilement dans l'alcool et dans l'éther. L'ammoniaque et la potasse les dissolvent à chaud, et les laissent déposer de nouveau par le refroidissement; la potasse paraît les décomposer partiellement.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVI, p. 75.

taux renferment :

$$\left.\begin{matrix}C^2\,Az\\C^6\,H^4\end{matrix}\right\}S^2+\left\{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S^2.$$

Ils deviennent opaques et jaunissent à l'air. Lorsqu'on les chauffe, ils dégagent de l'essence de moutarde. Récemment formés, ils se dissolvent entièrement dans l'eau, et cette solution peut être chauffée sans dégager l'odeur de l'essence de moutarde. Elle précipite en noir par le nitrate d'argent, et l'essence est mise en liberté.

Combinaison d'essence de moutarde et de sulfure de potassium. — Une solution alcoolique de monosulfure de potassium, mélangée avec l'essence de moutarde, laisse déposer par l'évaporation un sel blanc grenu, qui se dégage de l'essence de moutarde lorsqu'on le chauffe. Ce sel renferme :

$$\left.\begin{matrix}C^2\,Az\\C^6\,H^4\end{matrix}\right\}S^2+\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2.$$

L'eau mère renferme la combinaison $C^8\,H^4\,Az\,S^2+KS$.

Combinaison d'essence de moutarde et de sulfhydrate de sodium $C^8\,H^4\,Az\,S^2+\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}S^2+6\,HO$. — Cette combinaison, que l'on obtient comme les précédentes, se présente sous la forme de paillettes brillantes et grasses au toucher, qui fondent lorsqu'on les chauffe, en dégageant de l'essence d'ail. Elle ne se conserve pas sans altération.

Combinaison d'essence de moutarde et de sulfhydrate de barium $C^8\,H^4\,Az\,S^2;\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right\}S^2+4\,HO$. — Ce sel se forme lorsqu'on mélange de l'essence de moutarde avec une solution de sulfure de barium sursaturée d'hydrogène sulfuré et additionnée d'un peu d'alcool, et qu'on chauffe ce mélange, ou encore lorsqu'on délaye de l'essence de moutarde et de l'hydrate de baryte dans l'eau, qu'on ajoute de l'alcool et qu'on sature par l'hydrogène sulfuré.

Combinaison d'essence de moutarde et de sulfure de

barium $C^8H^5AzS^2 + 2BaS + 2HO$. — Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'essence de moutarde à une solution jaune de sulfure de barium ordinaire jusqu'à ce que l'odeur de l'essence commence à persister et qu'on filtre, on obtient par le refroidissement des lamelles incolores ou légèrement jaunâtres qui offrent la composition indiquée. On peut aussi précipiter ce sel en ajoutant de l'alcool à la liqueur qui le renferme. Il sent l'essence de moutarde et paraît pouvoir cristalliser avec 2 et avec 6 équivalents d'eau.

Combinaison d'essence de moutarde et de sulfhydrate de calcium. — Elle se forme lorsqu'on mélange de l'essence de moutarde avec un lait de chaux, et qu'on dirige de l'hydrogène sulfuré à travers le mélange. On l'obtient par l'évaporation sous la forme d'une gelée jaunâtre et transparente.

Sur l'Alcool cuminique; par M. C. Kraut (1).

On sait, par les expériences de MM. Gerhardt et Cahours, que le cuminol, le principe oxygéné de l'essence de cumin, est transformé par la potasse fondante en acide cuminique, avec dégagement d'hydrogène. Lorsqu'on fait réagir la potasse alcoolique sur le cuminol, il se forme d'autres produits qui ont déjà été observés par ces chimistes, et dont l'étude attentive a donné des résultats dignes de remarque.

Pour séparer le cuminol du cymène qui est mélangé dans l'essence de cumin, on peut employer le procédé indiqué par M. Bertagnini (2). L'essence, préalablement débarrassée par la distillation jusqu'à 200 degrés, de la plus grande partie du cymène qu'elle renferme, est traitée par le bisulfite de soude. Il se forme des cristaux de la combinaison double de cuminol et de bisulfite. Ces cristaux, séparés de l'eau mère, ont été délayés dans l'eau et décomposés à

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVI, p. 66.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVIII, page 370.

chaud par le carbonate de soude. Le cuminol pur a passé à la distillation avec les vapeurs aqueuses.

Le cuminol s'échauffe lorsqu'on le mélange avec plusieurs fois son volume d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool; si l'on a soin de faire bouillir le mélange pendant une demi-heure dans un appareil propre à condenser et faire refluer à l'état liquide les produits qui se condensent, il se forme une quantité notable de cuminate de potasse et deux combinaisons liquides, le cymène et l'alcool cuminique. Lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution alcoolique, les deux derniers composés se séparent à l'état oléagineux, le cymène doit être envisagé comme un produit de décomposition de l'alcool cuminique lui-même; celui-ci se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}O^2)}_{\text{Cuminol.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{20}H^{14}O^2}_{\text{Alcool cuminique.}} + \underbrace{C^{20}H^{11}O^3, KO}_{\text{Cuminate de potasse.}}$$

Le cymène et l'alcool cuminique peuvent être séparés l'un de l'autre par la distillation fractionnée. L'alcool cuminique ne passe qu'à 243 degrés. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique faible, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions. Les solutions des bisulfites alcalins ne lui font éprouver aucune altération.

Chauffé avec le potassium, il dégage de l'hydrogène et produit une masse solide, grenue, que l'eau décompose en potasse et alcool cuminique.

L'acide nitrique concentré le transforme à chaud en acide cuminique; l'acide sulfurique en une matière résineuse, cassante et friable à froid, et qui se ramollit dans l'eau bouillante.

On peut obtenir l'éther cumi-benzoïque en traitant l'alcool cuminique ou l'alcool cumi-potassé par le chlorure de benzoïle. C'est une matière de consistance butyreuse, d'une apparence cristalline, qu'on ne peut pas volatiliser

sans décomposition, et que la potasse et l'eau elle-même dédoublent déjà à froid. Par une longue ébullition avec la potasse alcoolique, l'alcool cuminique est décomposé en cymène et en cuminate de potasse :

$$\underbrace{3(C^{20}H^{14}O^2)}_{\text{Alcool cuminique.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{20}H^{11}O^3,\ KO}_{\text{Cuminate de potasse.}} + \underbrace{2C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}}.$$

Le cymène ainsi formé, identique en tout point avec celui qui existe dans l'essence de cumin, bout à 171°,5.

Le cymène binitré se forme lorsqu'on ajoute goutte à goutte le cymène dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide nitrique fumant, qu'on chauffe avec précaution à 50 degrés et qu'on abandonne la liqueur pendant plusieurs jours à elle-même. En ajoutant de l'eau, on voit se précipiter une substance brune, d'abord liquide, et qui finit par se concentrer en une matière d'apparence cristalline : c'est le *dinitrocymène*, $C^{20}H^{12}(AzO^4)^2$. On purifie cette substance en la dissolvant dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer par le refroidissement des matières étrangères amorphes, tandis que le dinitricymène reste en dissolution, et se dépose, par l'évaporation, à l'état de lamelles rhomboïdales et irisées. Ces cristaux fondent à 54 degrés, et se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther.

Nouvelles recherches sur l'Alcool benzoïque; par M. Cannizaro (1).

Voici quelques nouveaux faits relatifs à l'alcool benzoïque (2). Le fluorure de silicium est sans action sur cet alcool; le fluorure de bore, au contraire, l'attaque vivement avec formation d'acide borique, d'hydrofluate de fluorure de bore et d'une matière résineuse. Après purification, cette dernière

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XVI, page 113.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, page 234.

substance est amorphe, d'un jaune d'ambre, presque insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme. C'est un hydrogène carboné, multiple de $C^{14}H^{6}$, probablement $C^{28}H^{12}$, et, par conséquent, isomérique avec le stilbène.

L'acide borique fondu exerce deux actions différentes sur l'alcool benzoïque. Entre 100 et 120 degrés il le transforme dans l'éther correspondant $C^{28}H^{14}O^{2}$, et, à une température plus élevée, dans la substance résineuse $C^{28}H^{12}$. L'acide phosphorique paraît agir comme l'acide borique.

On peut préparer l'éther correspondant à l'alcool benzoïque de la manière suivante. On fait une pâte avec cet alcool et l'acide borique fondu et pulvérisé; on l'enferme dans un tube scellé à la lampe, que l'on chauffe pendant plusieurs heures dans un bain d'huile à 120 ou 125 degrés. Le mélange durcit et se colore en brun; on le traite par l'eau bouillante et par une solution de carbonate de potasse, jusqu'à ce que tout l'acide borique soit dissous, et l'on obtient ainsi une huile verdâtre qui nage à la surface de la liqueur. On la distille, et l'on recueille à part ce qui passe entre 300 et 315 degrés. C'est l'éther de l'alcool benzoïque, liquide oléagineux, incolore, et présentant quelques faibles reflets d'un bleu indigo. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{28}H^{14}O^{2}.$$

Avec l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, il donne une substance résineuse analogue à celle qui se forme avec l'alcool benzoïque lui-même.

Lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé au-dessus de 315 degrés, il se décompose.

Sur la Phillyrine; par M. C. Bertagnini (1).

On désigne sous le nom de *phillyrine* le principe cristallisable de l'écorce de *Phillyrea*. Pour l'obtenir, on traite la décoction de cette racine par la chaux ou par l'oxyde de plomb, et on évapore la liqueur filtrée. La phillyrine s'en dépose en cristaux. A l'état de pureté, elle est presque sans saveur. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout assez facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'éther. Ses solutions ne sont pas précipitées par les sels métalliques. Elle doit être rangée au nombre des glucosides, comme le prouve la propriété suivante. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle se dédouble en glucose et en une substance résineuse. Ce dédoublement n'est pas opéré par la synaptase, mais il s'effectue lorsqu'on met la phillyrine dans les conditions de la fermentation lactique. Il se produit de l'acide lactique et de la *phillygénine*, car c'est ainsi qu'on peut appeler le corps provenant du dédoublement de la phillyrine, sous l'influence des acides ou par la fermentation. Ce dernier procédé le fournit plus pur. Il cristallise facilement, et forme dans cet état une matière nacrée d'un blanc pur. L'acide sulfurique concentré le colore en rouge.

Les cristaux de phillyrine sont hydratés, et renferment $C^{54}H^{34}O^{22} + 3\,Aq$. L'eau de cristallisation se dégage à 100 degrés.

La composition de la phillygénine est exprimée par la formule

$$C^{42}H^{24}O^{12}.$$

D'après cela, le dédoublement de la phillyrine en phillygénine et en glucose s'exprime par l'équation suivante:

$$\underbrace{C^{54}H^{34}O^{22}}_{\text{Phillyrine.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{42}H^{24}O^{12}}_{\text{Phillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LVI, page 109.

4°. La comparaison des volumes spécifiques des liquides n'est possible qu'à des températures où leurs vapeurs possèdent la même tension.

Depuis la publication de mes premiers travaux, de nombreuses recherches, et particulièrement celles de M. Is. Pierre et les miennes propres, ont fourni des matériaux nouveaux que l'on peut appliquer à la vérification des propositions qui précèdent. Néanmoins, l'étude des volumes spécifiques et la discussion approfondie des régularités qu'ils présentent offrent encore aujourd'hui de grandes difficultés. Car, indépendamment de l'incertitude de beaucoup de données relatives aux propriétés physiques des liquides, le nombre des substances pour lesquelles ces données existent est relativement peu considérable. La tension des vapeurs à différentes températures n'est connue que pour un petit nombre de liquides, et l'on est réduit, en conséquence, à déterminer et à comparer les volumes spécifiques à la température de l'ébullition. Pour faire des déterminations de ce genre, il serait nécessaire de connaître le point d'ébullition, la densité à une température inférieure et la dilatation. Or la détermination exacte de la dilatation est une opération longue et pénible, et peu de liquides ont été examinés sous ce rapport. Le manque ou l'incertitude de toutes ces données sont autant de causes d'erreur pour la détermination rigoureuse du volume spécifique à la température de l'ébullition. Suivant que l'on prend pour base les observations de tel ou tel auteur, on obtient pour les volumes spécifiques des nombres très-différents les uns des autres. On va en juger par le tableau suivant, dans lequel se trouvent résumées les observations de M. Is. Pierre et les miennes propres.

SUBSTANCES.	FORMULES.	ÉQUIVALENT.	DENSITÉ A 0°.		POINT D'ÉBULLITION.		VOL. SPÉCIF. A 0°.		VOLUMES SPÉCIFIQUES à la tempér. de l'ébullition.	
			Is Pierre.	H. Kopp	Is. Pierre.	H. Kopp.	Is. Pierre.	H. Kopp.	Is. Pierre.	H. Kopp.
Eau	HO H^2O^2	9 18	1,0000	1,0000	0 100,0	0 100,0	9,00 18,00	9,00 18,00	9,39 18,79	9,39 18,77
Esprit de bois	$C^2H^4O^2$	32	0,8207	0,8180	66,3	65,5	38,99	39,12	42,41	42,34
Alcool	$C^4H^6O^2$	46	0,8151	0,8095	78,3	78,4	56,43	56,83	61,72	62,22
Alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^2$	88	0,8271	0,8253	131,8	131,1	106,39	106,63	122,73	123,28
Éther	C^4H^5O $C^8H^{10}O^2$	37 74	0,7358	0,7366	35,5	34,9	50,28 100,57	50,23 100,47	53,22 106,44	53,10 106,20
Aldéhyde	$C^4H^4O^2$	44	0,8055	0,8009	22,0	20,8	54,62	54,94	56,82	56,87
Acétone	$C^6H^6O^2$	58	"	0,8144	"	56,3	"	71,22	"	77,36
Acide formique	$C^2H^2O^4$	46	"	1,2227	"	105,3	"	37,62	"	41,83
Acide acétique	$C^4H^4O^4$	60	"	1,0800	"	117,3	"	55,55	"	63,45
Acide butyrique	$C^8H^8O^4$	88	0,9817	0,9886	163,0	157,6	89,64	89,01	107,95	106,76
Formiate de méthyle	$C^4H^4O^4$	60	"	0,9984	"	33,4	"	60,10	"	63,14
Formiate d'éthyle	$C^6H^6O^4$	74	0,9357	0,9447	52,9	54,9	79,08	78,33	85,34	84,74
Acétate de méthyle	$C^6H^6O^4$	74	0,8668	0,9562	59,5	56,3	85,37	77,39	92,90	83,87
Acétate d'éthyle	$C^8H^8O^4$	88	0,9069	0,9105	74,1	74,3	97,03	96,65	107,74	107,44
Butyrate de méthyle	$C^{10}H^{10}O^4$	102	1,0293	0,9210	102,1	95,9	99,09	110,75	113,66	126,26
Butyrate d'éthyle	$C^{12}H^{12}O^4$	116	0,9019	0,9041	119,0	114,8	128,62	128,30	150,66	149,73
Valérate de méthyle	$C^{12}H^{12}O^4$	116	"	0,9015	"	116,2	"	128,66	"	149,58
Benzine	$C^{12}H^6$	78	"	0,8991	"	80,4	"	86,75	"	96,04
Térébène	$C^{40}H^{32}$	272	0,8718	"	171,0	"	312,00	"	368,49	"

On remarque dans ce tableau des différences notables dans les valeurs des volumes spécifiques, déterminés aux températures de l'ébullition. On peut même dire que si quelques-uns des résultats obtenus par M. Is. Pierre étaient exacts, ils seraient de nature à jeter des doutes sur cette proposition importante : qu'à des différences égales dans la composition correspondent des différences égales dans le volume spécifique. Le tableau suivant montre les différences du volume spécifique qui correspondent à la différence de composition de $C^2 H^2$. Ces différences sont sensiblement égales d'après mes expériences, très-inégales d'après celles de M. Is. Pierre.

Différences des volumes spécifiques pour chaque accroissement de $C^2 H^2$.

	D'après	
	Is. Pierre.	H. Kopp.
Esprit de bois et alcool	19,3	19,9
Esprit de bois et alcool amylique	20,1	20,2
Alcool et alcool amylique	20,3	20,4
Formiate d'éthyle et formiate de méthyle	»	21,6
Formiate d'éthyle et acétate d'éthyle	22,4	22,7
Formiate d'éthyle et butyrate de méthyle	14,2	20,8
Formiate d'éthyle et butyrate d'éthyle	21,8	21,7
Formiate d'éthyle et valérate de méthyle	»	23,6
Acétate de méthyle et formiate de méthyle	»	20,7
Acétate de méthyle et acétate d'éthyle	14,8	21,6
Acétate de méthyle et butyrate de méthyle	10,4	21,2
Acétate de méthyle et butyrate d'éthyle	19,3	22,0
Acétate de méthyle et valérate de méthyle	»	21,9
Acétate d'éthyle et formiate de méthyle	»	22,2
Acétate d'éthyle et butyrate de méthyle	5,9	18,8
Acétate d'éthyle et butyrate d'éthyle	21,5	21,1
Acétate d'éthyle et valérate de méthyle	»	21,1
Butyr. de méthyle et formiate de méthyle	»	21,0
Butyrate de méthyle et butyrate d'éthyle	37,0	23,5
Butyrate de méthyle et valérate de méthyle	»	23,3
Butyrate d'éthyle et formiate de méthyle	»	21,6
Valérate de méthyle et formiate de méthyle	»	21,6
Acide formique et acide acétique	»	21,6
Acide formique et acide butyrique	»	21,6
Acide acétique et acide butyrique	»	21,6

Il résulte de ces chiffres, au moins de ceux qui sont déduits de mes propres déterminations, *qu'à une différence de composition exprimée par* C^2H^2 *correspond une différence de volume spécifique, représentée par* 22 *environ.*

Lorsque les acides se transforment en éthers méthyliques ou éthyliques, leurs volumes spécifiques augmentant de la même quantité et pour chaque addition de C^2H^2 aux éléments d'un acide, le volume spécifique augmente de 22 degrés environ, comme le montrent les chiffres suivants :

	Augment. du vol. spéc. correspond. à C^2H^2.
Acide formique et formiate de méthyle.....	21,3
Acide acétique et acétate de méthyle.....	20,4
Acide butyrique et butyrate de méthyle.....	19,5
Acide formique et formiate d'éthyle.....	21,5
Acide acétique et acétate d'éthyle.....	22,0
Acide butyrique et butyrate d'éthyle.....	21,5

Des liquides qui possèdent la même formule empirique, mais une constitution différente, ont à la température de l'ébullition le même volume spécifique.

Cette proposition, qui découle déjà des faits précédents, est démontrée par les chiffres inscrits dans le tableau suivant, et qui se rapportent aux substances comprises entre les mêmes accolades. On verra, en outre, en comparant les volumes spécifiques des combinaisons réunies entre les mêmes traits, *que des quantités équivalentes d'oxygène et d'hydrogène peuvent se remplacer dans les combinaisons, sans occasionner un changement sensible dans le volume spécifique.*

		Vol. spécifique.
bois	$C^2H^4O^2$	42,3
formique	$C^2H^2O^4$	41,8
Alcool propylique	$C^6H^8O^2$	?
Éther méthyléthylique	$C^6H^8O^2$	?
Acide propionique	$C^6H^6O^4$	?
Formiate d'éthyle	$C^6H^6O^4$	84,7
Acétate de méthyle	$C^6H^6O^4$	83,9
Alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^2$	123,3
Éther méthylbutylique	$C^{10}H^{12}O^2$	?
Acide valérique	$C^{10}H^{10}O^4$	?
Butyrate de méthyle	$C^{10}H^{10}O^4$	126,3
Propionate d'éthyle	$C^{10}H^{10}O^4$	?
Alcool	$C^4H^6O^2$	62,2
Éther méthylique	$C^4H^6O^2$	?
Acide acétique	$C^4H^4O^4$	63,5
Formiate de méthyle	$C^4H^4O^4$	63,1

		Vol. spécifique.
Alcool butylique	$C^8H^{10}O^2$	?
Éther	$C^8H^{10}O^2$	106,2
Ether méthylpropylique	$C^8H^{10}O^2$	?
Acide butyrique	$C^8H^8O^4$	106,7
Acétate d'éthyle	$C^8H^8O^4$	107,4
Propionate de méthyle	$C^8H^8O^4$	?
Acide acétique anhydre	$C^8H^6O^6$	109,9
Alcool caproïque	$C^{12}H^{14}O^2$	?
Ether propylique	$C^{12}H^{14}O^2$	?
Éther méthylamylique	$O^{12}H^{12}O^2$	?
Acide caproïque	$C^{12}H^{12}O^4$	?
Butyrate d'éthyle	$C^{12}H^{12}O^4$	149,7
Valérate de méthyle	$C^{12}H^{12}O^4$	149,6
Formiate d'amyle	$C^{12}H^{12}O^4$	?
Acide propionique anhydre	$C^{12}H^{10}O^6$	?

Les volumes spécifiques des combinaisons précédentes ont été déduits des densités observées au point d'ébullition, c'est-à-dire à des températures où les vapeurs possèdent la même tension. Pour faire voir que la comparaison des volumes spécifiques n'est possible que dans ces conditions, nous allons donner les volumes spécifiques de quelques combinaisons à o degré et à l'ébullition :

	Volume spécifique.	
	A o degré.	A l'ébullition.
Alcool $C^4 H^6 O^2$	56,8	62,2 (à 78°,4)
Formiate de méthyle $C^4 H^4 O^4$	60,1	63,1 (à 33°,4)
Acide acétique $C^4 H^4 O^4$	55,5	63,5 (à 117°,3)
Ether $C^8 H^{10} O^2$	100,5	106,2 (à 34°,9)
Acide butyrique $C^8 H^8 O^4$	89,0	106,7 (à 157°,0)
Acétate d'éthyle $C^8 H^8 O^4$	96,7	107,4 (à 74°,3)
Acide acétique anhydre $C^8 H^6 O^6$	93,0	109,9 (à 137°,9)

On le voit, les relations simples qui existent entre les volumes spécifiques à la température de l'ébullition, où la chaleur exerce la même action sur les liquides, n'existent pas à la température de o degré. Pour beaucoup de liquides la densité à la température de l'ébullition n'est pas connue, et par conséquent le volume spécifique correspondant à cette température ne peut pas être calculé. Pour quelques-uns d'entre eux on peut comparer les volumes spécifiques à des températures également éloignées du point d'ébullition, regardant ainsi comme des températures correspondantes celles qui sont situées à égale distance d'un point où les vapeurs ont la même tension. Il est à remarquer que cette supposition ne peut donner que des résultats approchés; car on sait que la loi de Dalton, d'après laquelle les liquides ont la même tension à des distances égales de leur point d'ébullition, n'est point rigoureuse. Quoi qu'il en soit, voici les volumes spécifiques des quelques groupes de substances, calculés d'après cette nouvelle donnée :

		Vol. spécifiques.					Point d'ébullition.
Ether.....	$C^8 H^{10} O^2$	100°,5	à	0°,0	(34°,9 au-dessous du point d'ébul.		34°,9)
Acide butyrique.....	$C^8 H^8 O^4$	102,0	à +	122,0	(»	»	157,0)
Acétate d'éthyle.,....	$C^8 H^8 O^4$	101,9	à +	39,4	(»	»	74,3)
Acide acétique anhydre.	$C^8 H^6 O^6$	104,9	à +	103,0	(»	»	137,9)
Alcool amylique.....	$C^{10} H^{12} O^2$	104,0	à —	27,4	(158,0	»	131,1)
Acide valérique.....	$C^{10} H^{10} O^4$	108,9	à +	16,0	(»	»	175,0)
Alcool caproïque.....	$C^{12} H^{14} O^2$	122,5	à	0,0	(154,0	»	154,0)
Butyrate d'éthyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	122,6	à —	39,2	(»	»	114,8)
Valérate de méthyle...	$C^{12} H^{12} O^4$	123,5	à —	37,8	(»	»	116,2)
Alcool caproïque.....	$C^{12} H^{14} O^2$	135,3	à	100,0	(54,0	»	154,0)
Butyrate d'éthyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	138,4	à +	60,8	(»	»	114,8
Valérate de méthyle...	$C^{12} H^{12} O^4$	138,7	à +	62,2	(»	»	116,2)
Formiate d'amyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	132,7	à +	21,0	(95,0	»	116,0)
Butyrate d'éthyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	131,4	à	19,8	(»	»	114,8)
Valérate de méthyle...	$C^{12} H^{12} O^4$	131,8	à	21,1	(»	»	116,2)

On peut regarder ces chiffres comme venant à l'appui des propositions indiquées et soulignées à la page 357. Ainsi les résultats de mes recherches antérieures, tels qu'ils sont formulés par les conclusions rapportées au commencement de ce Mémoire, se trouveraient confirmées en grande partie. Il ne resterait qu'à vérifier cette seule proposition, que le volume spécifique d'un élément est le même dans toutes les combinaisons à des températures correspondantes, et que par conséquent le volume spécifique d'une combinaison liquide est représenté par la somme des volumes spécifiques des éléments.

S'il en était ainsi, le volume spécifique d'une combinaison $C^x H^y O^z$ devrait être exprimé par $xc + yh + zo$, c, h, o, étant les volumes spécifiques du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène à la température de l'ébullition. Quoiqu'un certain nombre de faits, et principalement les résultats dont nous venons de reconnaître l'exactitude, semblent militer en faveur de cette proposition, il s'en faut cependant que nous puissions la regarder comme rigoureuse. En effet, si la formule précédente était exacte, il en résulterait que le volume spécifique d'une combinaison $C^x H^y O^z$ devrait être la moitié de celui d'une combinaison $C^{2x} H^{2y} O^{2z}$. Or il n'en est pas ainsi, comme le montrent les exemples suivants :

l. spéc. de l'aldéhyde.....	$C^4 H^4 O^2$	$= 56,9 \times 2 =$	113,9
l. spéc. de l'acétate d'éthyle.....	$C^8 H^8 O^4$	»	107,4
l. spéc. de l'acide butyrique.....	$C^8 H^8 O^4$	»	106,7
l. spéc. de l'acétone.....	$C^6 H^6 O^2$	$= 77,4 \times 2 =$	154,8
l. spéc. du butyrate d'éthyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	»	149,7
l. spéc. du valérate de méthyle...	$C^{12} H^{12} O^4$	»	149,6
l. spéc. de l'aldéhyde.....	$C^4 H^4 O^2$	$= \left\{ \begin{matrix} 56,9 \\ 77,4 \end{matrix} \right\} =$	134,3
l. spéc. de l'acétone.....	$C^6 H^6 O^2$		
l. spéc. du butyrate de méthyle..	$C^{10} H^{10} O^4$	»	126,3

Les différences que l'on remarque ici sont telles, qu'il est impossible de les attribuer aux erreurs d'observations. Elles

marchent d'ailleurs dans le même sens, car dans tous les exemples cités le volume spécifique d'une combinaison $C^{2x}H^{2y}O^{2z}$ est moins grand que le double du volume spécifique d'une combinaison $C^xH^yO^z$. Il en résulte que, dans les considérations relatives aux volumes spécifiques des liquides, on ne doit comparer que les volumes qu'occupent les véritables équivalents, et non pas ceux qu'occupent leurs multiples.

Quoi qu'il en soit, on peut admettre, d'après ce qui précède, que la formule :

$$\text{Volume spécifique de } C^xH^yO^z = xc + yh + zo,$$

n'est pas rigoureusement exacte, et qu'il est impossible de trouver des valeurs de c, h et o, qui expriment pour toutes les combinaisons bien étudiées les volumes qu'y occupent le carbone, l'hydrogène et l'oxygène à la température de l'ébullition. Si l'on pose $h = o$, on peut en déterminer la valeur d'après le volume spécifique de l'eau $= 9,39$; on trouve ainsi h et $o = 4,7$. Les chiffres inscrits dans le tableau de la page 355 permettent de calculer pour c les valeurs suivantes :

$C = 6,15$	d'après le vol. spécif.	de l'alcool.
$C = 6,225$	»	de l'éther.
$C = 6,45$	»	de l'acide acétique.
$C = 6,38$	»	de l'acétate d'éthyle.
$C = 6,3$	»	de la différence $C^2H^2 = 22$.
$C = 6,63$	»	de l'acétone.
$C = 7,17$	»	de l'aldéhyde.
$C = 5,65$	»	de la benzine.

Si l'on prend pour point de départ le volume spécifique du groupe $C^2H^2 = 22$, on trouve pour o, d'après le volume spécifique de l'acide acétique, la valeur 4,86, et d'après le volume spécifique de l'aldéhyde la valeur 6,45, et la valeur 5,0 d'après le volume spécifique de la benzine. Tant qu'on n'aura pas démontré que les volumes spécifiques de

ces dernières substances telles que je les ai déduites de mes propres observations sont inexacts, il faudra par conséquent renoncer à cette supposition : qu'un même élément possède le même volume spécifique dans toutes les combinaisons liquides et à des températures correspondantes.

S'il en est ainsi, il est à peine permis d'espérer qu'on parvienne à déterminer à priori le volume spécifique d'un liquide dont la composition soit connue (pour la température de l'ébullition), et la solution de ce problème qui m'a occupé pendant tant d'années semble reléguée dans un avenir lointain.

Toutefois les régularités dans les volumes spécifiques, telles qu'elles ont été signalées dans mes travaux antérieurs, n'en subsistent pas moins dans les limites que nous venons de tracer. Elles sont même susceptibles d'être développées, et si l'on prend pour guide les opinions récemment émises par MM. Gerhardt et Williamson, les considérations relatives aux volumes spécifiques prennent, dans une certaine mesure, un caractère de simplicité et de généralité que nous allons essayer de montrer.

Si dans l'eau H^2O^2 (volume spécifique 18,8 à l'ébullition), nous remplaçons 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent d'éthyle C^4H^5, il en résulte une augmentation de volume d'environ 44 (volume spécifique de l'alcool $C^4H^6O^2$ pour l'ébullition $= 62,2$; $18,8 + 44 = 62,8$). Si maintenant on substitue l'autre équivalent d'hydrogène par de l'éthyle, il en résulte une augmentation de volume exactement pareille (volume spécifique de l'éther $C^8H^{10}O^2$ pour l'ébullition $= 106,2$; $62,2 + 44 = 106,2$).

Les acides de la série $C^nH^nO^4$ se prêtent à des considérations analogues. Si en effet les alcools renferment des radicaux hydrocarbonés C^nH^{n+1}, les acides $C^nH^nO^4$ renferment des radicaux oxygénés $C^nH^{n-1}O^2$ qui peuvent se substituer à l'hydrogène de l'eau. Ainsi l'acide acétique $\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2$ renfermerait un radical $C^4H^3O^2$ (othyle), qui

peut être envisagé comme de l'éthyle $C^4 H^5$ dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène (Williamson). Or, d'après un des principes établis plus haut, le volume spécifique du groupe ne doit pas changer sensiblement par l'effet de cette substitution. De plus, à une augmentation de $C^2 H^2$ dans ces radicaux oxygénés doit correspondre une augmentation du volume spécifique = 22, comme on le remarque pour les radicaux alcooliques.

D'après ces opinions, l'oxygène doit être contenu sous deux formes différentes dans les acides de la série $C^n H^n O^4$, 2 atomes dans le radical et 2 atomes en dehors. Dans l'aldéhyde $\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ H \end{matrix}$ et dans l'acétone $\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ C^2 H^3 \end{matrix}$ il n'y a pas d'oxygène sous cette dernière forme.

Cela étant posé, représentons le volume spécifique de l'alcool (62,2 à l'ébullition), de l'acide acétique (63,5), du formiate de méthyle (63,1), par le chiffre 63,0, moyenne de mes observations directes. Nous aurons

Volume spécifique de l'acide acétique... $\left\{ \begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ H \end{matrix} \right\} = 63,0$

Volume spécifique de l'aldéhyde..... $\left\{ \begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ H \end{matrix} \right\} = 56,8$

et la différence 6,2 exprimera le volume spécifique des 2 équivalents d'oxygène qui occupent la place que prend l'oxygène dans l'eau. Il en résulte que dans l'eau $\left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O^2$ (volume spécifique 18,8), les 2 équivalents d'hydrogène occupent un espace = 18,8 — 6,2 = 12,6, et chacun d'eux un espace 6,3. Partant de ces données, 1° que 2 équivalents d'oxygène occupent dans l'eau un espace 6,2; 2° que 1 équivalent d'hydrogène occupe un espace 6,3 (1); 3° qu'à une ad-

(1) Il résulte de cette supposition que le volume spécifique de l'hydrogène est double du volume spécifique de l'oxygène, ce qui est en contradiction avec une des propositions énoncées plus haut. (A. W.)

n d'éléments de C^2H^2 correspond une augmentation de me spécifique de 22; 4° qu'un radical $C^nH^{n-1}O^2$ oc- le même espace qu'un radical C^nH^{n+1}, on peut calcu- priori les volumes spécifiques des combinaisons sui- es, en se guidant d'après les vues de MM. Gerhardt et liamson.

		Vol. spécif. à la tempér. de l'ébullit.		
		Calculé.		Observé.
.....	$\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}6,3\\6,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	18,8	18,8
ois.....	$\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}28,3\\6,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	40,8	42,3
ique.....	$\left\{\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}28,3\\6,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	40,8	62,8
.....	$\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\6,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	62,8	62,2
....	$\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\50,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	106,8	106,2
que	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\50,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	62,8	63,4
que anhydre.	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\50,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	106,8	109,9
ylique.....	$\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}116,3\\6,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	128,8	123,3
rrique.....	$\left\{\begin{matrix}C^8H^7O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}94,3\\6,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	106,8	106,7
le méthyle...	$\left\{\begin{matrix}C^2HO^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}28,3\\28,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	62,8	63,1
'éthyle.....	$\left\{\begin{matrix}C^2HO^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}28,3\\50,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	84,8	84,7
méthyle....	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\28,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	84,8	83,9
thyle	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\50,3\end{matrix}\right\}6,2 =$	106,8	107,4

		Volume spécifique à la température de l'ébullition. Calculé.		Ob
Butyrate de méthyle...	$\left\{\begin{matrix}C^8H^7O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}94,3\\28,3\end{matrix}\right\}$ 6,2 = 128,8		12
Butyrate d'éthyle	$\left\{\begin{matrix}C^8H^6O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}94,3\\50,3\end{matrix}\right\}$ 6,2 = 150,8		14
Valérate de méthyle...	$\left\{\begin{matrix}C^{10}H^7O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}116,3\\28,3\end{matrix}\right\}$ 6,2 = 150,8		14
Aldéhyde.....	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\6,3\end{matrix}\right\}$ = 56,6		5
Acétone.....	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}50,3\\28,53\end{matrix}\right\}$ = 78,6		7
Benzine.....	$\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}87,9\\6,3\end{matrix}\right\}$ = 94,2		9

On le voit, l'accord entre le calcul et l'observation est assez satisfaisant, et si l'on se laisse guider par les idées nouvelles sur la constitution des alcools, des éthers et des acides, on arrive à des expressions des volumes spécifiques plus exactes que celles que l'on peut déduire des formules empiriques.

Sur un nouveau sel d'Urée; par M. O. Beckmann (1).

Il existe une combinaison d'urée qui renferme à la fois les éléments de l'acide chlorhydrique, du sel ammoniac et de l'urée. La constitution de ce sel peut être exprimée par la formule

$$Ur\,H\,Cl + 2(Az\,H^4\,Cl, Ur).$$

C'est, par conséquent, une combinaison de chlorhydrate d'urée avec un composé de sel ammoniac et d'urée.

Pour l'obtenir, on ajoute de la soude à une solution d'urée, et on fait passer un courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote. On détruit l'excès d'hypo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XV, p. 367.

chlorite de soude qui s'est formé en ajoutant de l'ammoniaque, on évapore la solution à siccité, et on épuise le résidu par l'alcool éthéré. La nouvelle combinaison se dissout et peut être obtenue par l'évaporation de la solution. On la purifie par plusieurs cristallisations. A l'état de pureté, elle forme de grandes lames cristallines, fusibles, très-solubles. L'acide nitrique précipite l'urée de la dissolution.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la contraction des muscles de la vie animale et sur la vitesse de propagation de l'action nerveuse; par M. Helmholtz (1).

En s'occupant d'un travail étendu sur le mécanisme de l'action musculaire, M. Helmholtz a observé quelques faits intéressants qui l'ont conduit à penser que la vitesse avec laquelle l'excitation nerveuse se propage dans les nerfs était susceptible d'être mesurée. Ce résultat lui a semblé, à juste titre, assez important pour être détaché de l'ensemble de ses recherches et publié à part. Le Mémoire qu'il a rédigé dans cette intention a dû nécessairement se composer de deux parties : la première contenant l'exposé des phénomènes nouveaux constatés dans les muscles de la vie animale pendant l'acte de la contraction; la seconde ayant pour objet l'application de ces phénomènes à la mesure de la vitesse de transmission de l'action nerveuse.

PREMIÈRE PARTIE.

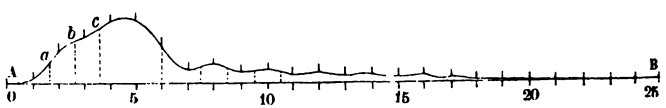
M. Helmholtz a fait successivement usage de deux méthodes différentes pour étudier le phénomène de la contraction musculaire. La première, qui lui a paru la moins

(1) *Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie*, année 1850.

parfaite, a été toute semblable à la méthode dont on fait usage en acoustique pour obtenir une représentation graphique du mouvement vibratoire d'un corps sonore. Un muscle gastrocnémien de grenouille a été fixé par l'une de ses extrémités, tandis qu'à l'autre extrémité un poids de quelques grammes était suspendu; ce poids se terminait inférieurement par un stylet vertical d'acier poli qui traversait, sans frottement, deux petites ouvertures pratiquées l'une au-dessus de l'autre dans deux pièces de métal, et portait à son extrémité inférieure un autre stylet d'acier dirigé horizontalement. La pointe du stylet horizontal se trouvait en contact avec une plaque de verre recouverte de noir de fumée, à laquelle on donnait un mouvement rapide et assez régulier, à l'aide d'un appareil d'horlogerie. Tant que le muscle demeurait en repos, la pointe du stylet traçait, sur la plaque, une ligne droite; mais, pendant la contraction, elle y traçait une courbe dont la forme et les dimensions étaient propres à indiquer les phases successives du phénomène et leur durée. La contraction du muscle était déterminée par le passage d'un seul courant d'induction produit par un appareil qui en donnait 600 par seconde; la durée de l'excitation était donc inférieure à $\frac{1}{600}$ de seconde, et, par conséquent, beaucoup plus petite que la durée du phénomène entier, laquelle a varié entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{3}$ de seconde.

La courbe dessinée par le stylet a eu généralement la forme reproduite par la *fig.* 1 (1); les abscisses repré-

Fig. 1.



(1) Les divisions tracées sur la ligne droite AB correspondent à des intervalles de temps égaux environ à $^{2}/_{100}$ de seconde.

sentant les temps, et les ordonnées représentant les hauteurs auxquelles le stylet se trouve successivement amené par la contraction du muscle. Elle montre avec évidence que l'énergie du muscle ne se développe complétement qu'un certain temps après l'excitation, et ne s'éteint que par une série de décroissements et d'accroissements alternatifs; la forme de la première partie a, b, c de la courbe fait même voir que le développement de l'énergie musculaire ne se fait pas d'une manière uniforme, mais présente en quelque sorte des alternatives d'accélération et de retard; la durée de la phase de développement est d'ailleurs beaucoup plus courte que la durée de la phase d'extinction.

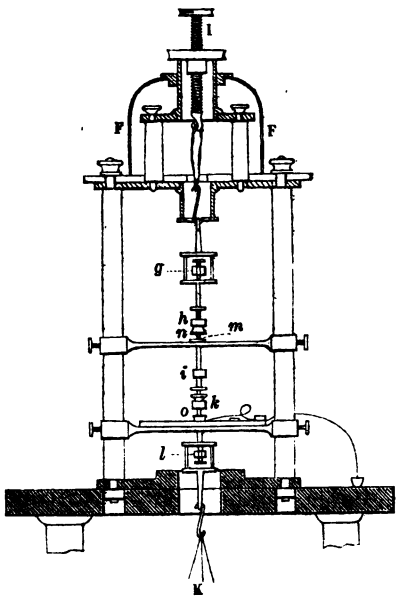
La méthode dont il s'agit paraît simple et directe; mais elle ne peut donner qu'une indication générale de la marche des phénomènes, sans aucune mesure précise, à cause des frottements des diverses parties de l'appareil, dont il est impossible de supprimer l'effet nuisible. Les expériences de M. Helmholtz ont dû, en conséquence, être continuées à l'aide d'une méthode différente.

Cette nouvelle méthode a été la méthode dont M. Pouillet s'est servi le premier pour mesurer de très-courts intervalles de temps, et qui consiste à observer l'effet qu'un courant électrique constant produit, pendant la durée de l'intervalle à mesurer, sur l'aiguille d'un galvanomètre. On a fait passer un courant électrique constant dans un circuit fermé par une pièce métallique suspendue à l'extrémité inférieure du muscle, en ayant soin qu'au moment précis où ce courant commençait à circuler, un courant d'induction vînt exciter le muscle ou son nerf; à l'instant où le muscle a possédé une énergie suffisante pour soulever les pièces suspendues à son extrémité, le circuit traversé par le courant s'est trouvé interrompu, et la déviation de l'aiguille du galvanomètre a permis d'apprécier la durée nécessaire au développement de l'énergie musculaire; en faisant varier le poids suspendu au muscle, on a pu mesurer les durées né-

cessaires au développement de divers degrés d'énergie, et arriver à des résultats intéressants sur la marche graduelle de la contraction.

Le muscle était disposé dans un appareil dont la *fig.* 2 représente une section verticale (1). Fixé par l'une de

Fig. 2.



ses extrémités à la pointe recourbée d'une vis I, et dans l'intérieur d'une cloche de verre FF, où l'air était toujours maintenu saturé d'humidité, il supportait, par son extrémité inférieure et par l'intermédiaire d'un système de pièces métalliques qui va être décrit, un bassin K et un poids qu'on y plaçait dans chaque expérience. Le nerf du muscle, qui n'est pas représenté sur la figure, recevait le courant excitateur par des fils métalliques;

(1) Il faut se représenter, pour l'intelligence de l'appareil, que les pièces *g* et *h*, *k* et *l* sont les côtés horizontaux de deux cadres dont le plan est perpendiculaire au plan de la figure.

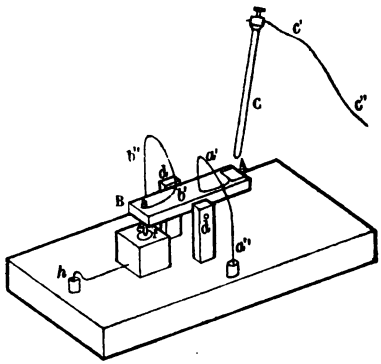
d'autres fois, le muscle était directement excité. Avant de produire cette excitation, une certaine charge étant placée dans le plateau K, on tournait la vis I, jusqu'à ce que la pointe arrondie et dorée de la vis *m* vînt toucher la plaque d'or *n*; en même temps, la pointe amalgamée de la vis *k* plongeait dans le mercure de la capsule *o*. Il est clair que si la plaque *n* et la capsule *o* se trouvaient en communication avec les rhéophores d'une pile, le circuit était fermé par les pièces métalliques *ghikl* et le courant pouvait s'établir; afin que ce courant ne pût aller se propager dans le muscle, la plaque *g*, qui supportait toute la partie inférieure de l'appareil, était en ivoire. La moindre contraction du muscle devait d'ailleurs interrompre ces communications et arrêter le courant; mais si l'on ajoutait dans le plateau K une *surcharge*, l'interruption des communications et du courant ne pouvait avoir lieu que lorsque la tension du muscle avait éprouvé un accroissement égal à la surcharge, par conséquent après un intervalle de temps sensible. Si donc la communication des pointes *m* et *o* avec la pile était établie précisément à l'instant où était produite l'excitation du muscle, le circuit de la pile n'était fermé que pendant l'intervalle nécessaire au développement d'un accroissement déterminé de la tension du muscle, et l'action du courant sur le galvanomètre pouvait conduire à la mesure de cet intervalle.

Ces conditions étaient réalisées de la manière suivante. Le muscle était excité par le courant d'induction développé dans une hélice à l'instant où le courant d'une pile était interrompu dans une hélice extérieure à la première (1).

(1) L'axe commun de ces deux hélices n'était pas occupé par un cylindre de fer doux; la présence du fer doux eût augmenté l'intensité du courant induit, mais elle en eût aussi augmenté la durée, ce qu'il fallait à tout prix éviter. C'est pour obtenir un courant induit de la moindre durée possible qu'on a constamment fait usage du courant induit *direct* et jamais du courant inverse.

L'interruption du circuit s'effectuait au moyen du mécanisme représenté *fig.* 3. AB était une plaque de bois mo-

Fig. 3.



bile autour d'un axe horizontal *dd*, portant à l'une de ses extrémités une plaque de platine A, à l'autre une tige de platine *e* qui reposait sur une plaque de platine *f*. La plaque *f* et la tige *e* communiquaient par l'intermédiaire de la capsule *h* et du fil $b' b''$ avec les extrémités du circuit inducteur et fermaient ce circuit. La plaque A communiquait, par l'intermédiaire du fil $a' a''$, avec l'un des pôles de la pile qui produisait le courant auxiliaire destiné à la mesure de la durée de la contraction; l'autre pôle de la même pile communiquait, par le fil $c' c''$, avec la pointe métallique C que l'observateur tenait à la main. On voit qu'en touchant la plaque A avec la pointe C, de manière à communiquer un léger choc à la planchette AB, l'observateur fermait le circuit du courant auxiliaire, et interrompait le circuit du courant inducteur au même instant; s'il y avait un intervalle entre les deux phénomènes, ce ne pouvait être que l'intervalle tout à fait insensible nécessaire à la propagation d'un choc de A en B. Le circuit auxiliaire était ensuite interrompu, comme on l'a expliqué, par la contraction du muscle; mais il semble qu'il dût se refermer dès que cette contraction avait cessé, et que cette circonstance rendît

toute mesure impossible. M. Helmholtz avait évité cet inconvénient d'une manière très-simple. Lorsqu'au commencement de l'expérience la pointe de la vis *k* plongeait dans le mercure, on enlevait une petite quantité de mercure, de façon que la communication n'eût lieu que par l'intermédiaire du mercure soulevé par la capillarité autour de la pointe : lorsque la pointe retombait après l'interruption du circuit, elle n'atteignait pas la surface du mercure et ne rétablissait pas les communications.

Le courant auxiliaire était celui d'une pile de Daniell, de quatre éléments. Il traversait le fil d'un galvanomètre construit suivant le système de M. Weber, et comme ce fil avait été pris très-long et très-mince, la résistance totale du circuit était assez grande pour qu'une petite variation de résistance, due à une variation de la pression exercée par la vis *m* sur la plaque *n* n'eût pas d'influence appréciable sur l'intensité du courant. On avait construit, par la méthode de M. Pouillet, une table qui permettait d'obtenir la durée du courant si l'on connaissait l'impulsion qu'il avait communiquée à l'aiguille et son intensité. Cette dernière donnée se déterminait en faisant passer d'une manière permanente, à travers le galvanomètre, une fraction bien connue du courant principal.

Deux précautions principales étaient à prendre dans les expériences. D'abord, on avait soin de nettoyer à chaque fois, avec un pinceau, les surfaces de contact de la vis *m* et de la plaque *n*, de manière à n'y pas laisser le plus petit grain de poussière qui pût rendre imparfaite la communication. De plus, on soumettait toujours le muscle pendant quelque temps à une charge un peu plus forte que celle qu'il devait supporter pendant les expériences, afin d'éviter l'effet de ce qu'on pourrait appeler la ductilité du muscle. On sait, en effet, par les expériences de M. Weber, que les tissus organiques, en particulier les muscles, ont besoin d'un temps assez long pour prendre tout l'allongement que

peut produire une traction donnée; par conséquent, si l'on avait négligé la précaution qui vient d'être indiquée, lorsqu'on aurait placé le muscle dans une position où il lui était impossible de s'allonger, sa tension aurait notablement diminué pendant la suite des préparatifs de l'expérience, et se serait trouvée, au moment de l'excitation, moindre que le poids des pièces suspendues. Il convient également de laisser un intervalle d'environ une minute entre deux expériences consécutives sur le même muscle, de manière que l'effet de la contraction ait le temps de disparaître entièrement.

Pour bien faire comprendre les faits observés par M. Helmholtz, nous rapporterons ici le tableau des résultats d'une de ses expériences. Le muscle employé était le muscle gastrocnémien d'une grenouille très-vivace, et l'expérience se faisait d'ailleurs au printemps. La charge initiale du muscle n'était que le poids du système *ghikl*; on plaçait successivement divers poids dans le bassin, et on mesurait le temps nécessaire pour que l'énergie du muscle fût développée au point de soulever le système *ghikl* et la surcharge. Les nombres suivants sont les moyennes de trois séries d'expériences suffisamment concordantes.

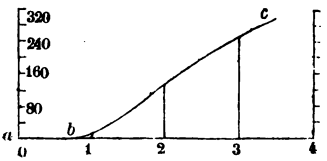
SURCHARGE.	TEMPS nécessaire au développement de l'énergie du muscle sec.	DIFFÉRENCES.
Grammes.		
0	0,0093	
		0,0036
40	0,0129	
		0,0026
80	0,0155	
		0,0032
120	0,0187	
		0,0024
160	0,0211	
		0,0028
200	0,0239	
		0,0034
240	0,0273	
		0,0045
280	0,0318	
		0,0048
300	0,0342	

On voit, par ce tableau, comme on l'a déjà vu par la

première série d'expériences, que l'énergie du muscle ne se développe pas instantanément et que le temps nécessaire est d'autant plus long que la surcharge initiale est plus considérable. Mais en même temps on reconnaît un fait nouveau et d'une importance égale, savoir, qu'il s'écoule une certaine durée entre l'excitation du muscle et le moment où son énergie commence à augmenter, puisque, dans les expériences où la surcharge est nulle, le mouvement ascensionnel du système *ghikl* et l'interruption du courant auxiliaire n'ont lieu que quelque temps après l'excitation. Le moment précis où l'énergie du muscle commence à s'accroître serait très-difficile à déterminer à cause des imperfections que présente toujours l'ajustement de l'appareil, mais le fait lui-même ne peut être l'objet d'aucun doute.

Si l'on prend pour abscisses des points d'une courbe les temps, et pour ordonnées les accroissements de tension du muscle, on construit une courbe qui a à peu près la forme représentée *fig.* 4. Les expériences ne permettent pas de

Fig 4.



construire la totalité de la courbe, mais il est certain qu'après s'être élevée jusqu'à un certain maximum elle doit se rapprocher graduellement de l'axe des abscisses jusqu'à s'y confondre.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans toutes les expériences qui précèdent, le muscle était directement excité par le passage d'un courant électrique. C'est en faisant passer le courant à travers le nerf adhérent au muscle, que M. Helmholtz est parvenu à rendre sensible la durée nécessaire à la transmission de l'excitation

nerveuse. Le résultat général de ses observations peut se formuler de la manière suivante : l'excitation étant produite par un courant qui traverse une longueur du nerf égale à 5 ou 6 millimètres, il s'écoule des temps différents entre le moment de l'excitation et le moment où les poids suspendus au muscle sont soulevés, suivant que la partie du nerf excitée est voisine ou éloignée du muscle.

L'explication la plus simple de ce résultat est d'admettre que la transmission de l'excitation nerveuse à travers une longueur de nerf de quelques centimètres exige une durée sensible. L'exactitude de cette conclusion est confirmée par des considérations de diverse nature.

Premièrement, depuis que les expériences de M. du Bois-Reymond sur le courant nerveux ont fait voir que la transmission de l'excitation nerveuse était accompagnée d'un changement dans les forces électromotrices du nerf, en d'autres termes d'une modification matérielle, il est naturel de penser que cette modification matérielle se transmet avec une vitesse d'un ordre bien inférieur à la vitesse de transmission des fluides impondérables. Il n'est donc pas étonnant que la propagation de l'action nerveuse sur une longueur de quelques centimètres seulement ait une durée appréciable.

En second lieu, on ne peut pas expliquer les phénomènes, en supposant que l'excitation nerveuse produit sur le muscle un effet d'autant moindre que la portion du nerf qui est excitée se trouve plus éloignée du muscle. Des expériences directes ont montré que l'énergie musculaire développée était exactement la même dans les deux cas. M. Helmholtz a disposé un levier à branches inégales, de façon que sa branche la plus courte s'appuyât sur la pointe *i*, *fig.* 2. mobile avec le système *ghikl;* la branche la plus longue se terminait par un fil très-fin, dont on mesurait le déplacement vertical avec un microscope. On pouvait ainsi apprécier la hauteur à laquelle la contraction du muscle soule-

vait les poids suspendus. Cette hauteur fut exactement la même quel que fût le point du nerf excité. En comparant les courants électriques nécessaires pour développer à son maximum l'énergie du muscle par l'excitation de deux portions différentes du nerf, on reconnut encore une identité complète, tant que la vitalité du nerf n'eut pas commencé à s'affaiblir. Lorsque l'on fut entré dans cette période d'affaiblissement, une légère différence se manifesta : la portion du nerf la plus éloignée du muscle devint la moins excitable, et un même courant électrique agissant sur deux portions différentes du nerf détermina des développements inégaux de l'énergie musculaire ; mais même dans ce cas, lorsqu'en employant des courants de plus en plus intenses on atteignit le maximum de l'énergie musculaire, ce maximum fut toujours le même, quel que fût le point du nerf excité.

Enfin il est évident que le phénomène observé ne saurait avoir pour cause quelque défaut de l'appareil mécanique, car en excitant le nerf en deux points différents on ne change rien à cet appareil, et on n'altère en aucune façon les résistances passives qui peuvent y exister.

Nous rapporterons ici les données complètes d'une seule expérience, dans laquelle la distance des deux points du nerf successivement excités était de 43 millimètres (1).

---

(1) La nature éminemment extensible de la substance nerveuse ne permet pas de mesurer ces distances avec beaucoup d'exactitude.

NUMÉROS d'ordre des observations.	SURCHARGE.	HAUTEUR à laquelle le poids est soulevé (*).	DÉVIATION GALVANOMÉTRIQUE, l'excitation du nerf étant produite	
			à l'extrémité voisine du muscle.	à l'extrémité éloignée du muscle.
		mm		
1	180 grammes	0,88	186,83	
2	"	0,87	189,71	
3	"	0,83	.....	180,66
4	"	0,82	.....	181,83
5	"	0,80	190,79	
6	"	0,80	189,99	
7	"	0,80	.....	186,62
8	"	0,80	.....	182,09
9	"	0,78	193,06	
10	"	0,78	193,94	
11	"	0,77	191,85	
12	"	0,72	.....	186,38
13	"	0,70	.....	182,43
14	"	0,70	.....	184,20
15	"	0,68	192,80	
16	"	0,65	190,64	
17	"	0,65	.....	186,27
18	"	0,65	.....	181,87
19	"	0,65	190,89	
20	"	0,65	191,14	
21	"	0,65	.....	181,58
22	"	0,65	.....	183,56
	Moyenne.....		191,13	183,44

(*) L'inspection de cette colonne montre bien que l'énergie musculaire développée ne dépend pas de la position du point du nerf où se fait l'excitation.

Les durées correspondantes aux déviations moyennes 191,13 et 183,44 sont $0^{sec},04394$ et $0^{sec},04219$, dont la différence $0^{sec},00175$ est la durée nécessaire à la transmission de l'excitation nerveuse sur une longueur de 43 millimètres. On conclut de là une vitesse de propagation de $24^{m},6$ par seconde.

Les diverses séries d'expériences, effectuées sur des muscles d'individus différents, ont donné les résultats suivants :

DISTANCE des points du nerf excité.	DURÉE de la transmission.	VITESSE de transmission.
mm	s	m
43	0,00175	24,6
40	0,00130	30,8
40	0,00125	32,0
43	0,00137	31,4
43	0,00112	38,4
38	0,00131	29,1
43	0,00171	25 1
38	0,00141	26,9

On peut résumer ces résultats en disant qu'en nombres nombres ronds la vitesse de propagation de l'excitation nerveuse est, *dans le nerf sciatique de la grenouille*, de 30 mètres par seconde.

M. Helmholtz a fait quelques expériences en refroidissant les nerfs par le contact de la glace. Il a reconnu que la durée de toutes les phases du phénomène de la contraction musculaire était extrêmement augmentée, jusqu'à devenir quelquefois dix fois plus grande. La vitesse de transmission de l'excitation nerveuse devient aussi beaucoup plus lente. Il est remarquable que ces effets du froid se produisent, lors même que l'on refroidit un point du nerf qui est plus éloigné du muscle que le point où l'on détermine l'excitation.

Note sur un moyen d'accroître certains effets de l'Électricité d'induction; par M. Grove (1).

Depuis quelques années, l'attention des physiciens s'est portée sur l'appareil de Neeff auquel M. Ruhmkorff a donné, par sa construction, une grande puissance. On s'est

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome IX, page 1; janvier 1855.

surtout occupé de l'appliquer à la production de la lumière électrique, soit dans l'air, soit dans le vide. M. Fizeau, en faisant communiquer les extrémités du fil inducteur avec les deux armatures d'un condensateur, est parvenu à accroître d'une manière remarquable la longueur et l'éclat des étincelles. M. Grove vient d'imaginer un autre perfectionnement qui consiste à mettre les deux extrémités du fil induit également en communication avec les armatures d'un condensateur. L'effet de cette disposition est d'accroître encore la puissance des étincelles données par le fil induit. Dans une expérience où l'auteur faisait usage d'une pile de 30 éléments et d'un condensateur de 46 décimètres carrés de surface, la longueur des étincelles qui était d'un petit nombre de millimètres sans condensateur, fut portée à 15 millimètres par la présence du condensateur; elle devint de 38 millimètres lorsqu'on plaça entre les deux pointes la flamme d'une lampe à alcool.

Pour obtenir le maximum d'effet, il doit y avoir un certain rapport entre les dimensions de l'appareil inducteur, la puissance de la pile et la grandeur du condensateur. Ainsi, dans l'expérience qui vient d'être citée, les effets furent diminués lorsqu'on fit usage d'un condensateur de 60 décimètres carrés de surface. Il est essentiel que la pièce mobile de fer doux, qui par ses oscillations interrompt et ferme le circuit inducteur, soit assez éloignée de l'électro-aimant par lequel elle est attirée; si elle en était trop voisine, l'interruption du circuit pourrait avoir lieu avant que le magnétisme de l'électro-aimant fût entièrement développé. Si l'armature externe du condensateur communique avec le sol, ainsi qu'il est ordinaire, il est utile que l'extrémité extérieure du fil induit, qui est toujours mieux isolée que l'extrémité intérieure, communique avec l'armature interne du condensateur.

Le phénomène observé par M. Grove est très-digne d'attention et entièrement nouveau. On a souvent essayé de charger une batterie électrique par le contact de ses deux armatures avec les deux extrémités d'un fil induit; mais on

n'a jamais obtenu que des effets très-insignifiants, la charge communiquée par le courant induit à la batterie se déchargeant immédiatement à travers le fil induit lui-même. Dans l'expérience de M. Grove, la batterie se charge par l'effet du courant induit, mais se décharge, au moins en grande partie, en traversant sous forme d'étincelle la couche d'air qui sépare deux pointes métalliques voisines l'une de l'autre et communiquant avec les deux armatures. Il est fort remarquable que la décharge ne se fasse pas tout entière à travers le fil induit. M. Grove pense que l'étincelle observée dans ses expériences se produit tandis que le fil induit est encore soumis à des actions inductrices, et que ces actions inductrices s'opposent au retour de la décharge à travers le fil induit.

Note sur les observations du pendule exécutées dans les mines de Harton pour déterminer la densité moyenne de la terre; par M. Airy (1).

Les difficultés inhérentes aux deux méthodes dont on a fait usage jusqu'ici pour déterminer la densité moyenne de la terre ont conduit M. Airy, dès 1826, à en proposer une troisième fondée sur l'observation du pendule à de grandes profondeurs au-dessous du sol. Si un pendule est placé au fond d'une mine, la résultante des attractions qu'il éprouve de la part de la couche comprise entre la surface de la terre et une sphère concentrique passant par le pendule lui-même est égale à zéro. La force qui produit son mouvement oscillatoire n'est donc que la résultante des attractions de la portion du globe terrestre comprise à l'intérieur de cette surface sphérique; si on la compare avec l'attraction exercée sur un pendule placé à l'extérieur de la mine, on aura tous les éléments nécessaires pour déterminer l'attraction exercée sur le pendule extérieur par la couche sphérique

(1) Résumé d'une Leçon professée par M. Airy à l'Institution royale de Londres, le 2 février 1855.

très-mince dont l'action sur le pendule intérieur est nulle; d'ailleurs la composition et la densité moyenne de la portion de cette couche qui est voisine du lieu de l'observation et qui, par conséquent, exerce seule une action sensible sur le pendule extérieur, pourront être directement déterminées, et il sera ensuite facile d'en déduire la densité moyenne de la terre.

M. Airy, avec le concours de M. Whewell et de M. Sheepshanks, essaya, à deux reprises différentes, en 1826 et en 1828, d'appliquer cette méthode dans les mines de Dolcoath, près Camborne, comté de Cornouailles; la première fois, un accident détruisit la plupart des instruments avant que les observations fussent terminées; la seconde fois, une inondation de la mine vint mettre fin aux travaux. On reconnut d'ailleurs, dans ces premières recherches, qu'il était d'une extrême difficulté de comparer exactement la marche du pendule intérieur et celle du pendule extérieur.

L'application de l'électro-magnétisme aux observations astronomiques a fait disparaître la difficulté qui vient d'être signalée, et M. Airy a pu entreprendre récemment (dans l'automne de 1854) une nouvelle série d'expériences. Il a choisi, pour y installer ses appareils, la mine de charbon de Harton, près South-Shields, comté de Newcastle, à quelques lieues de l'embouchure de la Ryne; la profondeur de cette mine est d'environ 383 mètres. Les instruments employés ont été fournis par la Société royale, et les observations ont été faites par deux assistants de l'observatoire de Greenwich et un assistant de chacun des observatoires de Durham, d'Oxford, de Cambridge et de Red-Hill, sous la surveillance de M. Dunkin, de l'observatoire de Greenwich.

On a disposé pour les observations deux stations situées exactement dans la même verticale, l'une à l'intérieur, l'autre à l'extérieur de la mine. A chaque station on a placé

le pendule destiné aux expériences et une horloge astronomique. A l'aide de la méthode des coïncidences, on a comparé la durée des oscillations du pendule à la durée des secondes battues par l'horloge correspondante. Dans cette détermination, on n'a négligé aucune des précautions usitées en pareil cas par les astronomes, ni de celles que les circonstances particulières ont pu suggérer. Ensuite il s'est agi de comparer les horloges des deux stations, et c'est alors que les procédés électro-magnétiques sont devenus d'une application nécessaire. Un galvanomètre a été placé auprès de chaque horloge et le courant d'une pile a été mis en circulation à travers ces deux instruments. On a introduit dans le circuit un appareil interrupteur, mû par un mouvement d'horlogerie et produisant à peu près quatre interruptions par minute. Les observateurs des deux stations ont noté les indications de leurs horloges respectives correspondantes aux divers signaux, et il a été facile de déduire de là la comparaison des deux horloges.

Une série continuelle d'observations des pendules et de signaux électro-magnétiques ayant eu lieu pendant 104 heures, on a transporté le pendule supérieur à la station inférieure, et *vice versâ*, et l'on a recommencé les observations pendant une nouvelle période de 104 heures. On a recommencé deux nouvelles séries de 60 heures chacune, en renversant de même chaque fois la position des deux pendules.

L'ensemble des observations a montré que l'accélération du pendule, produite par le passage de la station supérieure à la station inférieure, était de $2^{sec},25$ par jour, ce qui correspond à une diminution de la gravité égale à $\frac{1}{19190}$. Ces nombres assignent à la densité moyenne de la terre une valeur comprise entre six et sept fois la densité de l'eau. M. Airy n'a pas donné de nombre précis et définitif, les observations relatives à la constitution du sol au voisinage de la mine de Harton n'étant pas encore terminées.

SUR LA FORMATION DE L'ALCOOL AU MOYEN DU BICARBURE D'HYDROGÈNE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Préparateur de Chimie au Collége de France.

L'alcool, au contact de l'acide sulfurique, se dédouble en eau et bicarbure d'hydrogène (gaz oléfiant).

Serait-il possible de combiner l'eau et le bicarbure d'hydrogène de manière à reproduire l'alcool?

Cette synthèse n'a pas encore été réalisée.

A la vérité, divers savants, MM. Faraday, Regnault, Magnus, ont obtenu des acides particuliers, en faisant réagir l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant: on a souvent regardé comme des variétés d'acide sulfovinique les composés ainsi formés. Mais, quelle que soit leur constitution théorique, il importe de rappeler ici que les expériences tentées jusqu'à ce jour, dans le but de régénérer l'alcool avec ces composés, ont constamment échoué (1).

J'ai été conduit à faire de nouveaux essais par l'étude des combinaisons que le gaz propylène, C^6H^6, forme directement avec les acides chlorhydrique et sulfurique.

Les résultats de ces essais sont décrits dans le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Ils conduisent à produire expérimentalement l'alcool sans faire intervenir une fermentation, au moyen du gaz de l'éclairage.

Envisagés à un autre point de vue, ils confirment les relations remarquables que le bicarbure d'hydrogène présente vis-à-vis de l'alcool, de l'éther ordinaire et des éthers composés.

(1) Cf. MAGNUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LII, pages 151, 156; BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française (1850), tome VI, pages 594, 599; LIEBIG, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LIX, page 185; tome LXIII, page 155; tome LV, page 120.

En effet, l'alcool et l'éther, son dérivé immédiat, peuvent se représenter, comme densité de vapeur et comme composition, par de l'eau et du bicarbure d'hydrogène (1) :

$$\underset{\text{4 vol. de vapeur.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{4 vol.}}{C^4H^4} + \underset{\text{4 vol. de vapeur.}}{2HO};$$

$$\underset{\text{2 vol. de vapeur.}}{C^4H^5O} = \underset{\text{4 vol.}}{C^4H^4} + \underset{\text{2 vol. de vapeur.}}{HO}.$$

Le bicarbure offre des relations analogues vis-à-vis des éthers, ces composés neutres formés par l'alcool et les acides, et susceptibles de régénérer les acides et l'alcool (2). C'est ainsi que l'éther chlorhydrique, dirigé par M. Thenard dans un tube chauffé au rouge sombre, s'est séparé en volumes égaux d'acide chlorhydrique et de bicarbure d'hydrogène (3) :

$$\underset{\text{4 volumes.}}{C^4H^5Cl} = \underset{\text{4 vol.}}{C^4H^4} + \underset{\text{4 volumes.}}{HCl}.$$

Le rapport précis qui existe entre les éthers composés et l'hydrogène bicarboné a été fixé par les expériences dans lesquelles MM. Dumas et Boullay (4) ont établi la constitution, l'équivalent et la densité de vapeur des principaux éthers. D'après ces expériences, un éther composé est

---

(1) Cf. DE SAUSSURE, *Annales de Chimie*, tome LXXXIX, pages 275, 287, 298, 304; GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie*, tome XCV, page 311 (1815); DUMAS et BOULLAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVI, page 297 (1827).

(2) THENARD, *Mémoire de la Société d'Arcueil* (1806, 1809).

(3) THENARD, *Traité de Chimie*, 2e édition, tome III, pages 283, 270, 278 (1818); *voir* aussi COLIN et ROBIQUET, *Annales de Chimie et de Physique*, tome I, page 352.

J'ai observé que cette décomposition commence déjà à s'opérer à 360 degrés en présence du chlorure de calcium cristallisé; l'expérience faite en vase clos n'a pas été poussée jusqu'au bout; elle a produit de l'acide chlorhydrique et du gaz oléfiant sans dépôt de charbon (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVIII, page 69).

Cf. CHEVREUL, *Considérations sur l'aaalyse organique*, page 193.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXVII (1828), page 15.

formé, en général, par l'union d'un équivalent d'alcool et d'un équivalent d'acide avec séparation de deux équivalents d'eau :

Éther acétique..... $C^8\ H^8\ O^4 = C^4\ H^4\ O^4 + C^4\ H^6\ O^2 - 2\ HO$;
Éther benzoïque... $C^{18}\ H^{10}\ O^4 = C^{14}\ H^6\ O^4 + C^4\ H^6\ O^2 - 2\ HO$

Il peut se représenter, soit par l'union du bicarbure avec l'acide hydraté :

$$C^8\ H^8\ O^4 = C^4\ H^4\ O^4, C^4\ H^4,$$
$$C^{18}\ H^{10}\ O^4 = C^{14}\ H^6\ O^4, C^4\ H^4 ;$$

soit par l'union de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire :

$$C^8\ H^8\ O^4 = C^4\ H^3\ O^3, C^4\ H^5\ O,$$
$$C^{18}\ H^{10}\ O^4 = C^{14}\ H^5\ O^3, C^4\ H^5\ O.$$

Une constitution analogue à celle de l'alcool caractérise l'esprit de bois et l'éthal (1). Ces deux corps peuvent se représenter par un carbure plus de l'eau ; ils s'unissent aux acides par équivalents égaux, en éliminant 2 équivalents d'eau : des éthers prennent ainsi naissance.

L'alcool, l'esprit de bois, l'éthal sont devenus les types d'une classe nombreuse de composés : tous ces composés, désignés sous le nom générique d'*alcool*, jouissent de propriétés semblables, forment des combinaisons pareilles et donnent lieu aux mêmes théories.

MM. Dumas et Boullay ont indiqué dès l'origine les deux manières d'envisager les éthers, ils ont préféré le premier point de vue (combinaisons de bicarbure). Le second (combinaisons d'éther ordinaire), développé par Berzelius et surtout par M. Liebig, est devenu l'une des bases de la théorie des radicaux composés.

---

(1) Sur l'éthal : Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, pages 161, 170 et 395, 443. — Dumas et Peligot, *Annales de Physique et de Chimie*, 2e série, tome LXII, page 5.

Sur l'esprit de bois : Dumas et Peligot, *Annales de Physique et de Chimie*, 2e série, tome LVIII, page 5.

Cette double manière de voir répond à la double théorie des sels ammoniacaux : ces sels, comme on le sait, peuvent se représenter, soit par l'ammoniaque unie à l'acide hydraté, soit par l'oxyde d'ammonium combiné à l'acide anhydre (1).

Mais, tandis que le gaz ammoniac s'unit directement, soit aux acides hydratés, soit aux hydracides, ni les éthers ni l'alcool n'ont pu jusqu'à ce jour être régénérés au moyen du bicarbure d'hydrogène.

§ I.

1. Cette reproduction s'exécute par le procédé suivant :

J'ai rempli de gaz oléfiant pur (2) un ballon vide de 31 à 32 litres, j'y ai versé en plusieurs fois 900 grammes d'acide sulfurique pur et bouilli, puis quelques kilogrammes de mercure, et j'ai soumis le tout à une agitation violente et continue. Le gaz oléfiant s'est absorbé graduellement. Après 53000 secousses, l'absorption devenant trop lente, j'arrêtai l'opération. Elle avait duré quatre jours ; 30 litres de gaz oléfiant se trouvaient absorbés ; l'acide avait pris une odeur et une teinte analogues à celles d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool ; il se troublait de même très-légèrement par l'eau.

Durant cette expérience, pour en suivre la marche, je mettais de temps en temps le robinet du ballon en communication avec un flacon d'un litre rempli d'air. Ce flacon communiquait lui-même par un siphon avec un réservoir

(1) Dans un Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 432, j'ai exposé la production directe des éthers composés au moyen de l'éther ordinaire et des acides

(2) Ce gaz, recueilli dans un gazomètre plein d'eau, ne contenait pas un volume appréciable de vapeur d'éther, comme je m'en suis assuré en le mesurant et l'agitant pendant une ou deux minutes avec de l'acide sulfurique. Lebrome l'absorbait à un centième près. Pour plus de précaution, il a été lentement dirigé dans le ballon vide à travers plusieurs tubes de Liebig, les uns remplis de potasse, les autres d'acide sulfurique.

d'eau. J'ouvrais le robinet, l'air du flacon rentrait dans le ballon, et l'eau du réservoir le remplaçait. Je pouvais ainsi mesurer le volume du gaz graduellement absorbé et maintenir dans l'intérieur du ballon la pression égale, ou à peu près, à la pression atmosphérique: précaution utile et peut-être nécessaire. De temps en temps, je contrôlais la donnée qui précède par l'analyse d'un petit volume du gaz du ballon prélevé au moyen du flacon précédent rempli d'eau et disposé en aspirateur.

L'air du ballon analysé à la fin de l'expérience présentait (abstraction faite du gaz oléfiant) la composition normale. La petite quantité de gaz oléfiant, encore mélangée à cet air, conservait la propriété d'être absorbable, soit par le brome, soit par l'acide sulfurique concentré avec le concours de l'agitation.

L'absorption terminée, j'ai ajouté à l'acide sulfurique 5 à 6 volumes d'eau, je l'ai filtré et je l'ai distillé. Par des distillations réitérées et des traitements successifs du produit distillé par le carbonate de potasse, pour séparer la partie aqueuse, j'ai obtenu finalement 52 grammes d'alcool correspondant, d'après leur densité, à 45 grammes d'alcool absolu. Ce poids représente les $\frac{3}{4}$ du gaz oléfiant absorbé. Le reste s'est perdu dans les manipulations.

2. L'alcool ainsi régénéré présente un goût et une odeur spiritueux avec une nuance pénétrante et comme poivrée qui se retrouve dans la distillation des sulfovinates (1).

Il distille presque en totalité de 79 à 81 degrés; il brûle sans résidu avec la flamme ordinaire de l'alcool. Il dissout abondamment le chlorure de calcium et se mêle avec l'eau en toutes proportions. L'acide sulfurique ne le colore pas sensiblement à froid.

---

(1) D'après Sérullas (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXIX, page 161) l'alcool obtenu en décomposant les sulfovinates par une ébullition prolongée de leur dissolution, possède une odeur toute particulière.

3. Un poids de cet alcool, répondant à $3^{gr},1$ d'alcool absolu, distillé avec de l'acide sulfurique et du sable (1), a fourni, sur l'eau, $1^{lit},5$ de gaz renfermant $1^{lit},25$ de gaz oléfiant pur, c'est-à-dire les $\frac{5}{6}$ de la quantité de gaz oléfiant représentée par ce poids d'alcool : ces résultats ne diffèrent pas de ceux que donne l'alcool ordinaire.

Le gaz oléfiant ainsi préparé possède les propriétés normales : il est absorbé par l'acide sulfurique (3000 secousses par flacon d'un litre ou moins), par le brome, par l'iode en formant l'iodure solide caractéristique. Recueilli au début, il fournit par détonation 2 volumes de CO^2 en absorbant 3 volumes d'oxygène.

4. Dix parties en poids de mon alcool (regardé comme absolu) ont été distillées avec un mélange d'acides acétique et sulfurique; après addition de potasse, j'ai obtenu 20 parties d'éther acétique brut. Le calcul indique, pour 10 parties d'alcool, 19 parties d'éther acétique anhydre.

Cet éther acétique, traité par la potasse à 100 degrés, s'est décomposé rapidement, et a reproduit de l'acide acétique et de l'alcool d'une odeur tout à fait franche. L'alcool était ainsi reformé pour la troisième fois.

5. Ces divers caractères ne laissent, je crois, aucun doute sur la nature du liquide préparé avec le gaz oléfiant. Pour acquérir une certitude plus grande, j'ai varié les expériences :

1°. J'ai recueilli le gaz oléfiant dans un gazomètre rempli d'acide sulfurique concentré; j'ai agité vivement pendant quelques minutes le gazomètre contenant encore $\frac{1}{4}$ de cet acide sulfurique, puis j'en ai dirigé le gaz dans des flacons

(1) Procédé de M. Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, page 127. Ce procédé augmente le rendement de moitié. Les premières portions obtenues, quel que soit le procédé, sont du gaz oléfiant pur, absorbable par le brome en totalité ou sensiblement. Les gaz dont il est mélangé plus tard sont de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Dans l'expérience ci-dessus, $^{10}/_{11}$ du carbone de l'alcool se sont changés en gaz oléfiant; $^{1}/_{11}$ en acide carbonique et oxyde de carbone; $^{1}/_{11}$ est resté dans la cornue.

sur le mercure; j'ai introduit de l'acide sulfurique dans ces flacons et j'ai agité vivement : au bout de 3000 secousses par flacon, l'absorption du gaz oléfiant était complète (1). Un faible résidu gazeux, resté dans les flacons, n'était pas affecté par le brome; analysé par détonation, il s'est trouvé formé par un mélange d'oxyde de carbone et d'air sans autre gaz.

2°. Le gaz, recueilli et purifié dans un gazomètre rempli d'acide sulfurique, a été dirigé lentement à travers de l'acide sulfurique fumant contenu dans un tube de Liebig : une portion s'est absorbée dans l'acide fumant; une autre partie du gaz a échappé à l'action de ce liquide. C'est cette dernière portion que j'ai absorbée par l'acide sulfurique ordinaire, au moyen de l'agitation.

3°. J'ai préparé le gaz oléfiant en faisant réagir sur son iodure, composé cristallisé exempt d'oxygène, le mercure et l'acide chlorhydrique :

$$C^4 H^4 I^2 + 4\,Hg = C^4 H^4 + 2\,Hg^2 I.$$

L'expérience se fait à la température ordinaire; elle est complète en treize jours. J'ai ensuite absorbé par l'acide sulfurique le gaz obtenu.

L'acide sulfurique uni au gaz oléfiant dans chacune des opérations précédentes, a été saturé tantôt par du carbonate de baryte, tantôt par du carbonate de chaux. J'ai ainsi reproduit des sulfovinates.

6. Le sel de baryte analysé renferme :

Ba O, SO^3.....	55,0
C.....	10,3
H (total).....	3,3
Eau de cristallisation.....	9,5

(1) Cent grammes d'acide sulfurique peuvent absorber jusqu'à $6^l,7$ (120 volumes) de gaz oléfiant : c'est environ $^1/_6$ d'équivalent. Toutefois il est bon de doubler la dose d'acide pour arriver à une absorption totale.

Ce qui répond à la formule

$$S^2O^6, C^4H^4, HO, BaO + 2\,Aq.$$

Cette formule exige :

BaO, SO^3	55,1
C	11,3
H (total)	3,3
Eau de cristallisation	8,5

Ce sel perd son eau dans le vide sans s'acidifier; sa dissolution peut être évaporée à sec, sans qu'il se décompose. Cette double propriété le rapproche du sulfovinate de baryte (variété stable à 100 degrés) (1), dont il présente d'ailleurs la composition; de plus, la forme cristalline de ces deux sels, leurs clivages, leurs angles et leurs modifications, enfin l'action qu'ils exercent sur la lumière, sont exactement les mêmes. Ces deux sels sont donc identiques.

Le sel de chaux est un sulfovinate correspondant au sel de baryte. Il m'a paru plus stable que le sulfovinate de chaux ordinaire; il peut être séché dans le vide, et même sa dissolution peut être évaporée à sec à feu nu, sans qu'il se décompose. Toutefois ces épreuves sont délicates et ne le distinguent pas toujours nettement du sulfovinate de chaux ordinaire.

J'ai préparé par des procédés très-variés, ce même sel calcaire :

1°. Avec le gaz oléfiant et l'acide sulfurique ordinaire;

2°. Avec le sulfovinate de baryte stable;

3°. Avec le sulfovinate de chaux ordinaire dissous et soumis à des ébullitions répétées : ce procédé, qui a permis à M. Gerhardt de découvrir le sulfovinate de baryte stable (2), ne fournit que des traces du sulfovinate de chaux correspondant;

---

(1) Parathionate de M. Gerhardt. C'est ce sel que l'on obtient le plus généralement dans les laboratoires. Je reviendrai sur sa forme cristalline.

(2) *Précis de Chimie organique*, tome I, page 296; 1844.

4°. Avec le mélange d'acide sulfurique (3 à 4 volumes) et d'alcool (1 volume), qui a dégagé presque tout sans gaz oléfiant. C'est par cette voie que M. Regnault (1) avait obtenu les althionates; je serais très-porté à regarder mon sulfovinate comme identique avec l'un de ces sels, n'étaient quelques différences dans les propriétés du sel de chaux et du sel de baryte. Ce dernier présentait, dans mes expériences, une apparence identique avec celle du sulfovinate de baryte qui fournit le gaz oléfiant.

Par des cristallisations fractionnées et poussées jusqu'à évaporation totale, je n'ai obtenu, dans la préparation n° 4, d'autre sel que ce sulfovinate de chaux stable, caractérisé par ses propriétés physiques, sa cristallisation et la quantité d'éther benzoïque qu'il forme. S'il s'est produit d'autres acides (peut-être un peu d'acide iséthionique, *voir* page 396; M. Magnus l'a signalé), leurs sels calcaires n'ont pu se trouver contenus qu'à l'état de traces dans les gouttes liquides qui imprégnaient les derniers cristaux.

Quelle qu'en soit l'origine, ce sulfovinate de chaux présente les mêmes propriétés, le même aspect, la même cristallisation en plaques et en écailles feuilletées; la même stabilité, la même réaction propre aux sulfovinates (formation de l'éther benzoïque). Dans tous les cas, ce sulfovinate de chaux est tantôt déliquescent, tantôt efflorescent à quelques heures d'intervalle, suivant la température et l'état hygrométrique de l'air.

Il a la même composition que le sulfovinate de chaux ordinaire : S^2O^6, C^4H^4, HO, CaO + 2 Aq.

Car il a fourni (préparation n° 4)

CaO, SO^3.....	41,8
Aq.....	12,0

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV, page 108.

Le calcul exige :

CaO, SO^3	41,7
Aq..	11,0

L'existence de cette nouvelle variété de sulfovinates explique, ce me semble, les obscurités qui ont longtemps embarrassé l'étude de ce genre de sels; en effet, le sulfovinate de baryte ordinaire ne peut être séché complétement ni au bain-marie, ni dans le vide, sans devenir acide; tandis que le sulfovinate stable qui résulte de sa décomposition commencée peut être évaporé à sec, même à feu nu; il perd son eau de cristallisation et il se conserve indéfiniment dans le vide sans se décomposer. De là les divergences entre les savants qui ont étudié les sulfovinates.

Je ferai encore remarquer la relation qui existe entre deux des procédés de préparation indiqués plus haut : préparation au moyen du gaz oléfiant et de l'acide sulfurique; préparation au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui a dégagé presque tout son gaz oléfiant.

Cette formation du même composé dans les deux cas semble indiquer un état moléculaire commun produit par le jeu d'affinités identiques. Le même corps, l'acide sulfurique, unit et décompose, suivant la température : tantôt il détermine la fixation de l'eau, et transforme le gaz oléfiant en alcool; tantôt il provoque l'élimination de l'eau et change l'alcool en gaz oléfiant. L'état qui précède immédiatement ces deux phénomènes opposés paraît le même : c'est la combinaison du carbure avec l'acide, la formation d'un même acide sulfovinique.

7. Distillé avec l'acétate de soude, le sulfovinate de baryte fourni par le gaz oléfiant a produit de l'éther acétique; avec le butyrate de potasse, de l'éther butyrique; avec le benzoate de potasse, de l'éther benzoïque :

$$C^{14}\,H^6\,O^4,\ C^4\,H^4.$$

On unit ainsi par double décomposition l'hydrogène bicarboné aux acides.

Voici l'analyse du dernier éther :

C.....	71,6
H.....	7,0

La formule exige :

C.....	72,0
H.....	6,7

Cet éther benzoïque bout à 210 degrés. Traité par la potasse, il régénère de l'acide benzoïque et de l'alcool : liquide volatil, se mêlant à l'eau, s'en séparant par le carbonate de potasse, brûlant avec une flamme jaunâtre, d'un goût et d'une odeur caractéristiques ; fournissant, par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et butyrique, de l'éther butyrique.

J'ai également préparé de l'éther benzoïque avec les sels provenant de chacune des opérations précédentes. Cette préparation s'exécute au bain d'huile entre 200 et 250 degrés.

8. J'ai contrôlé les trois expériences qui précèdent par diverses vérifications :

1°. A un volume d'air mesuré j'ai ajouté de l'éther ; le volume du gaz s'est aussitôt accru ; puis j'ai agité avec de l'acide sulfurique ordinaire. Une minute d'agitation suffit pour ramener le gaz à son volume initial. La même expérience, exécutée en remplaçant l'air par du gaz oléfiant, a fourni le même résultat. Il suffit même d'agiter l'air saturé de vapeur d'éther, avec une suffisante quantité d'eau, pour le dépouiller de tout volume appréciable de cette vapeur. Ces vérifications prouvent que le gaz oléfiant employé dans mes expériences ne retenait pas de vapeur d'éther. D'ailleurs, les résultats obtenus avec l'iodure de gaz oléfiant sont tout à fait à l'abri de cette objection.

2°. D'une part, j'ai neutralisé par la craie un certain volume de l'acide sulfurique que j'employais dans mes essais ; d'autre part, j'ai agité une certaine quantité de ce

même acide avec un demi-litre de mon mercure, puis je l'ai neutralisé par la craie. Ces deux opérations ont fourni, après séparation du sulfate de chaux, un résidu soluble à peine pondérable. Ces résidus, distillés avec du benzoate de potasse, n'ont pas donné d'éther benzoïque.

3°. L'acide fumant employé dans la deuxième expérience a produit un sel calcaire déliquescent assez abondant, d'une grande stabilité (iséthionate ou sulféthérate). Ce sel, distillé avec du benzoate de potasse, ne fournit pas d'éther benzoïque, mais seulement de l'acide benzoïque jauni par une trace d'une substance odorante particulière, probablement sulfurée. Ce même sel, distillé avec du chlorure de baryum, ne produit pas d'éther chlorhydrique. Traité par divers agents réducteurs, il n'a fourni ni alcool ni éthers.

Ces expériences s'accordent avec celles de M. Magnus et d'autres chimistes; elles prouvent que l'iséthionate, bien qu'isomère avec le sulfovinate, présente des propriétés chimiques toutes différentes et ne fournit pas, par les procédés connus jusqu'à ce jour, le moyen de régénérer l'alcool.

A la formation des iséthionates paraissent se rapporter les phénomènes suivants propres à compléter certains points indiqués plus haut : les 900 grammes d'acide sulfurique qui avaient absorbé 30 litres de gaz oléfiant dans ma première expérience, ont été neutralisés par la craie, après une ébullition prolongée avec de l'eau. J'ai obtenu par là une trace d'un sel organique, déliquescent et incristallisable, mêlé avec quelques centigrammes de sulfate de soude cristallisé. Ce dernier provenait sans doute de l'attaque par l'acide des flacons dans lesquels on l'avait conservé.

La formation d'un sel calcaire analogue s'observe également en opérant sur un mélange d'acide sulfurique et d'alcool; en effet, ce mélange, étendu d'eau, puis distillé, dégage d'abord son alcool (Hennel). En neutralisant le résidu par la craie, j'ai obtenu en petite quantité un sel calcaire déliquescent semblable à l'iséthionate : ce sel ne fournit pas d'éther benzoïque.

En résumé, l'acide iséthionique ou un acide analogue se produit dans la réaction de l'acide sulfurique anhydre ou fumant sur le gaz oléfiant, sur l'éther et sur l'alcool; il se forme également, mais en faible proportion, dans la réaction de l'acide sulfurique ordinaire, sur le gaz oléfiant et sur l'alcool. Tandis que l'acide sulfovinique est le produit essentiel de la combinaison de l'acide sulfurique ordinaire avec le gaz oléfiant, l'éther et l'alcool.

J'ai encore cherché si l'acide sulfurique fumant pouvait transformer directement l'acide sulfovinique en acide iséthionique, ce qui jetterait quelque lumière sur la formation de ces deux acides dans les circonstances ci-dessus.

A cette fin, j'ai dissous à froid du sulfovinate de chaux dans une grande quantité d'acide sulfurique fumant. Après plusieurs jours de contact, j'ai saturé par la craie; mais j'ai retrouvé ainsi le sulfovinate primitif : il avait conservé la propriété de fournir de l'éther benzoïque.

Si j'insiste sur les conditions comparatives dans lesquelles se forment les sulfovinates et les iséthionates, c'est que ces composés isomères, produits dans des circonstances presque semblables, ne donnent pas lieu aux mêmes réactions : les uns, les sulfovinates, régénèrent l'alcool et les éthers; les autres, les iséthionates, n'ont jamais pu les reproduire.

Le rapport entre les sulfovinates et les iséthionates me paraît être le même que celui qui existe entre les sulfoyinates et les sulfobenzidates, entre l'éther nitrique et la nitrobenzine, entre l'éther chlorhydrique et l'hydrure d'éthyle chloré, entre l'éther méthylformique et l'acide acétique, etc. En effet, parmi ces corps, formés en apparence de la même manière et par une équation chimique pareille, les uns, d'après toutes leurs réactions, semblent contenir deux groupes moléculaires distincts, tandis que les autres n'en renferment qu'un seul.

9. Désirant expérimenter un bicarbure d'hydrogène d'une autre origine, j'ai cherché à extraire le gaz oléfiant

contenu dans le gaz de l'éclairage. Pour atteindre ce résultat, j'ai uni ce gaz avec l'iode, et j'ai décomposé la combinaison par la potasse.

Cette opération a été exécutée à l'usine Trudaine, grâce à l'autorisation amicale de M. Frédéric Margueritte (1).

Dans un ballon de 60 litres, j'ai introduit 100 grammes d'iode, puis j'ai fait passer 3 à 400 litres de gaz (mesuré au compteur). Le ballon a été exposé tantôt au soleil, tantôt à la chaleur rayonnante des fours pendant 25 à 30 minutes. J'ai répété dix fois ces opérations. L'iode ayant alors presque entièrement disparu, j'ai lavé le ballon avec une dissolution froide de potasse. J'ai obtenu en grande abondance une matière noire et charbonneuse. Sans chercher à en extraire l'iodure de gaz oléfiant, j'ai chauffé cette matière avec une solution aqueuse de potasse. J'ai ainsi dégagé un quart de litre environ de gaz oléfiant pur, produisant par sa combustion 2 volumes de CO^2 en absorbant 3 volumes d'oxygène.

C'est la première fois que le gaz oléfiant est extrait en nature du gaz de l'éclairage. Jusqu'ici son existence a été conclue soit des nombres fournis par la détonation, soit de l'absorption par le chlore, le brome, l'acide sulfurique fumant. Mais ces diverses données ne permettent pas de le distinguer des vapeurs combustibles, benzine, naphtaline, etc., dont est chargé le gaz de l'éclairage.

Ce gaz oléfiant, traité par l'acide sulfurique, s'est absorbé au moyen de 3 000 secousses; il a fourni du sulfovinate de baryte cristallisé, puis de l'éther benzoïque. Le dernier corps traité par la potasse aqueuse à 100 degrés, s'est dissous complétement et a disparu en régénérant de l'acide benzoïque et une substance douée des propriétés de l'alcool.

Ainsi le bicarbure d'hydrogène, quelle qu'en soit l'origine, reproduit les éthers et l'alcool. C'est la première fois que l'alcool est obtenu sans faire intervenir une fermentation.

---

(1) Je dois remercier ici MM. Devèze, directeurs, du concours obligeant qu'ils ont prêté à mes expériences.

§ II.

J'ai étendu ces expériences à un autre carbure d'hydrogène, le propylène, C^6H^6. Nous avons indiqué, M. de Luca et moi, la préparation de ce gaz dans un Mémoire récemment présenté à l'Académie (1).

1. Le propylène, dirigé dans un tube de Liebig contenant de l'acide sulfurique pur et bouilli, s'absorbe presque aussi aisément que l'acide carbonique dans la potasse, non sans dégagement de chaleur. 35 grammes d'acide peuvent absorber ainsi près de 4 litres de gaz (200 volumes; $\frac{1}{4}$ d'équivalent).

L'acide étendu d'eau ne laisse dégager aucun gaz, seulement il se trouble; il possède alors une odeur particulière analogue à celle du cyprès. Je l'ai filtré, puis distillé; j'ai obtenu un liquide spiritueux, doué d'une odeur propre et pénétrante, soluble dans l'eau, mais précipitable de ce mélange par le carbonate de potasse.

2. Ce liquide concentré, mais encore mêlé d'eau, commence à bouillir vers 81 ou 82 degrés. Dans cet état, sa densité est égale à 0,817, à 17 degrés; il se mêle à l'eau en toutes proportions; il forme avec le chlorure de calcium cristallisé, suivant la proportion de ce sel, soit une dissolution homogène, soit deux couches distinctes. L'addition d'eau réunit ces deux couches en une seule; mais si l'on chauffe le mélange ainsi rendu homogène, il se sépare encore à chaud en deux couches qui se confondent derechef après refroidissement. La solution du chlorure de calcium cristallisé dans le liquide pur, faite à froid, présente les mêmes phénomènes par l'action de la chaleur (2).

Ce liquide brûle avec une flamme plus éclairante que

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 3e série, t. XLIII, p. 257.

(2) D'après M. Würtz, l'alcool butylique dissout le chlorure de calcium, mais il est précipité par ce sel de sa solution aqueuse.

celle de l'alcool ordinaire; il présente les propriétés de l'alcool propylique; en effet, il fournit du propylène, des éthers propyliques et du propylsulfate de baryte.

3. Mêlé d'acide sulfurique et de sable, puis chauffé, il noircit, se décompose brusquement et fournit en quantité notable un gaz combustible (10 grammes produisent un $\frac{1}{2}$ litre). Ce gaz forme par détonation 3 volumes de CO^2, en absorbant $4\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène; ces nombres répondent exactement au propylène. De plus, ce gaz est facilement absorbable par l'acide sulfurique bouilli et par le brome, et forme avec l'iode un composé liquide.

Malgré ces divers caractères, ce propylène n'est pas absolument pur; en effet, le brome et l'acide sulfurique n'en absorbent que les $\frac{19}{20}$. Le résidu est inflammable, à peine soluble dans le protochlorure de cuivre, assez soluble dans l'alcool absolu : l'eau le dégage de cette dissolution en totalité ou à peu près. Ayant fait détoner un très-petit volume de ce résidu gazeux ($0^{cc},60$), j'ai trouvé qu'il donnait lieu à une absorption précisément égale au volume de l'acide carbonique formé : ce volume était environ triple de celui du gaz analysé. Ces propriétés paraissent indiquer que ce résidu gazeux est formé par de l'hydrure de propyle, C^6H^8 (1).

4. Si l'on distille l'alcool propylique avec un mélange d'acides sulfurique et butyrique, on obtient de l'éther propylbutyrique :

$$C^8H^8O^4,\ C^6H^6.$$

Ce corps renferme :

C.....	64,5
H.....	11,0

(1) L'hydrure de butyle a été signalé par M. Würtz dans la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool butylique. (Cf. Masson, Action du chlorure de zinc sur l'alcool, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXIX). J'ai

La formule exige :

C.....	64,6
H.....	10,8

C'est un liquide neutre, plus léger que l'eau, volatil au-dessous de 130 degrés, d'une odeur analogue à l'éther butyrique ordinaire, mais plus désagréable, d'une saveur sucrée et butyreuse. Il est décomposé lentement, mais complétement à 100 degrés par la potasse, et reproduit l'acide butyrique et l'alcool propylique doué des mêmes propriétés que le liquide primitif : odeur, action sur l'eau, sur le chlorure de calcium, point d'ébullition de la substance mêlée d'eau, etc. Le poids de cet alcool régénéré monte aux $\frac{5}{7}$ environ du poids de l'éther propylbutyrique décomposé.

5. L'alcool propylique distillé avec un mélange d'acides sulfurique et acétique, fournit de l'éther propylacétique, analogue à l'éther acétique ordinaire, mais volatil seulement vers 90 degrés.

6. Si l'on fait réagir l'iodure de phosphore sur l'alcool propylique, on obtient de l'éther propyliodhydrique. C'est un composé tout pareil à l'éther iodhydrique ordinaire, mais moins volatil (aux environs de 90 degrés). On peut, de même que ce dernier, le faire bouillir avec du mercure et de l'acide chlorhydrique, sans le décomposer. L'air le colore lentement.

7. L'alcool propylique, mêlé avec l'acide sulfurique et légèrement chauffé, produit un liquide semblable à la dissolution de propylène dans l'acide sulfurique. Ce liquide, préparé avec l'alcool, a été saturé par du carbonate de baryte; j'ai ainsi obtenu un sel cristallisable, le propylsulfate de baryte : S^2O^6, C^6H^6, HO, BaO + 6Aq.

---

cherché sans succès l'hydrure d'éthyle dans les résidus de l'absorption de 6 litres de gaz oléfiant par le brome; je n'y ai rencontré d'autre gaz combustible que l'oxyde de carbone.

Ce sel renferme :

BaO, SO^3	42,6
C	14,0
H	3,5
Aq	21,4

La formule exige :

BaO, SO^3	44,5
C	13,8
H	2,7
Aq	20,7

Ce sel a été préparé en hiver. Il perd son eau de cristallisation dans le vide sans s'altérer. Durant l'évaporation au bain-marie de sa solution, il s'acidifie légèrement et noircit même sur les bords de la capsule : l'évaporation a été terminée dans le vide. Je n'ai pas observé que ce sel acquit plus de stabilité par un commencement de décomposition.

Dans d'autres observations, après l'absorption du propylène par l'acide sulfurique, au lieu de distiller l'acide, je l'ai saturé par du carbonate de baryte; j'ai ainsi obtenu du propylsulfate de baryte cristallisé avec deux quantités d'eau différentes.

L'un de ces sels (préparé en hiver) est identique avec le sel que fournit l'alcool propylique :

$$S^2O^6, C^6H^6, HO, BaO + 6Aq.$$

Il renferme :

BaO, SO^3	43,4
C	13,2
H	3,5
Aq	20,3

L'autre sel (préparé en été) répond au sulfovinate :

$$S^2O^6, C^6H^6, HO, BaO + 2HO.$$

Il fournit :		Le calcul exige :	
Ba O, SO^3. . . .	52,2	Ba O, SO^3. . .	51,7
C.	16,3	C.	16,6
H.	4,3	H.	4,0

Ces deux hydrates se comportent de la même manière que le sel préparé avec l'alcool propylique : ils présentent la même stabilité, la même acidification partielle durant leur évaporation au bain-marie.

Les trois sels qui précèdent, distillés avec du benzoate de potasse, ont fourni de l'éther propylbenzoïque. Le dernier a également été employé à préparer l'éther propylacétique et l'éther propylbutyrique.

Cette réaction peut être employée pour caractériser le propylène dans un mélange gazeux : j'ai pu obtenir de l'éther propylbenzoïque suffisamment caractérisé avec 9 centimètres cubes de gaz. Mais on ne saurait distinguer ainsi le propylène des gaz homologues.

J'ai encore obtenu le propylsulfate de potasse, sel très-soluble et aussi peu stable que les sels de baryte qui précèdent : sa solution, même rendue d'abord alcaline, tend sans cesse à devenir acide par l'ébullition. En préparant ce sel, j'ai observé qu'au moment où l'on étend d'eau la solution sulfurique du propylène et où on la sature par le carbonate de potasse, une certaine proportion d'alcool propylique est régénérée. En effet, cette solution exactement neutralisée, puis distillée dans une cornue, donne tout d'abord une quantité notable de cet alcool avant de devenir acide. Ce fait ne permet pas de doser exactement la quantité d'acide sulfurique neutralisée pendant l'action de cet acide sur le propylène ou sur l'alcool propylique. Il atteste un partage immédiat du carbure entre l'acide qui l'a dissous et l'eau qu'on ajoute à cet acide.

8. J'ai rappelé plus haut que le gaz oléfiant forme avec l'acide sulfurique fumant une combinaison distincte de l'a-

cide sulfovinique et non susceptible de reproduire l'alcool; le propylène s'unit également à l'acide sulfurique fumant; le sel calcaire résultant de cette combinaison, pareil à l'iséthionate (propylthionate), est très-déliquescent et ne forme pas davantage d'éther benzoïque.

Un sel analogue ou identique au précédent s'obtient en neutralisant par la craie la solution acide du propylène, après une ébullition prolongée. Ce sel déliquescent ne forme pas non plus d'éther benzoïque.

Enfin un sel analogue, dénué de cette même faculté, s'obtient en neutralisant par la craie le mélange d'acide sulfurique et d'alcool propylique, après le dégagement du propylène.

Ce caractère distingue l'alcool propylique de l'alcool ordinaire. En effet, le mélange de ce dernier et de l'acide sulfurique, refroidi après avoir fourni presque tout son gaz oléfiant, mais avant le boursouflement de la masse, puis dilué et saturé par la craie, produit une variété de sulfovinate de chaux, susceptible de donner naissance à de l'éther benzoïque. Un mélange de 1 partie d'alcool ordinaire et de 2 parties d'alcool propylique, traité de même, se comporte comme l'alcool ordinaire.

Ainsi le propylène engendre l'alcool propylique et ses éthers, de même que le gaz oléfiant produit l'alcool ordinaire. Cette formation s'opère même plus aisément avec le propylène.

En raison de cette aptitude spéciale à la combinaison que présente le dernier carbure, j'ai essayé de l'unir directement à l'acide chlorhydrique. Le gaz propylène, abandonné à la température ordinaire, sur une couche d'acide chlorhydrique fumant, s'absorbe lentement et disparaît au bout de quelques semaines. Cette réaction a lieu même dans un tube fermé à la lampe. A 100 degrés, trente heures suffisent pour l'accomplir. L'expérience a été répétée sur plusieurs

litres, dans des ballons fermés à la lampe que j'ai ensuite ouverts sur le mercure : le vide s'y était produit; ils renfermaient deux couches liquides; j'ai fait passer ces liquides dans une grande éprouvette renversée sur la cuve, et je les ai saturés avec de la soude. J'ai ainsi obtenu un liquide neutre, plus léger que l'eau, insoluble dans ce menstrue. Ce liquide, purifié par la potasse et distillé, s'est trouvé formé en très-grande partie par un corps chloré, volatil aux environs de 40 degrés, possédant l'odeur, le goût, la flamme de l'éther chlorhydrique. Sa composition répond à la formule de l'éther propylchlorhydrique,

$$C^6 H^6, HCl.$$

Car il renferme :

C.....	45,0
H.....	9,0
Cl.....	46,0
	100,0

La formule réclame :

C.....	45,8
H.....	8,9
Cl.....	46,3

Cette expérience est l'inverse de la décomposition de l'éther chlorhydrique par M. Thenard. Elle montre que le propylène, comme l'ammoniaque, peut se combiner directement à l'acide chlorhydrique et le neutraliser.

OBSERVATIONS SUR LA SURSATURATION DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. HENRI LOEWEL.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

III. — *Dissolutions sursaturées de sulfate de magnésie.*

§ 66. Les dissolutions de sulfate de magnésie bouillantes, lorsqu'elles ne sont pas trop chargées de sel, ne cristallisent

pas, et restent, comme celles de sulfate ou de carbonate de soude, pendant très-longtemps à l'état de sursaturation si on les laisse refroidir dans des vases clos, à l'abri du contact de l'air atmosphérique.

J'ai préparé, dans des fioles, des dissolutions de 120 à 150 parties de sulfate de magnésie cristallisé pur

$$MgO, SO^3 + 7\,HO\ (1),$$

dans 100 parties d'eau, et j'ai bouché immédiatement ces fioles lorsque ces dissolutions étaient bouillantes. Après leur refroidissement, presque toutes n'ont déposé aucun sel pendant plus d'une année, à des températures variant entre 0 et 20 degrés; mais, en débouchant les fioles, dès que les dissolutions avaient le contact de l'air, il s'y faisait une cristallisation d'une certaine quantité de sulfate de magnésie ordinaire en aiguilles ou petits prismes contenant 7 équivalents d'eau.

§ 67. Quand les dissolutions sont un peu plus chargées de sel, elles déposent le plus fréquemment des cristaux qui diffèrent du sulfate de magnésie cristallisé ordinaire, non-seulement par leur plus grande solubilité, mais encore soit par la quantité d'eau de cristallisation qu'ils contiennent, soit par leur forme cristalline.

J'ai préparé au mois de mai, lorsque la température ordinaire de l'atmosphère était à 10 ou 12 degrés, une grande quantité de fioles que j'ai bouchées comme il est dit ci-dessus, après y avoir dissous 200 à 225 parties de sulfate de magnésie cristallisé dans 100 parties d'eau. Voici les faits que j'ai observés :

A. Dans quelques-unes de ces fioles, les dissolutions sont restées pendant six à huit mois et plus sans déposer de cristaux; puis, aux basses températures de l'hiver, elles se

(1) Le sel employé pour ces expériences avait été purifié par plusieurs recristallisations.

prenaient subitement en masse saline solide. J'ai eu des fioles où cet effet ne s'est produit que lorsque la température était tombée à — 6 degrés, et même à — 8 degrés.

B. Dans d'autres fioles, les dissolutions déposaient au bout de quelques jours, ou de quelques semaines, ou même de quelques mois, des cristaux qui ne contenaient que 6 équivalents d'eau. Lorsque cette cristallisation avait lieu à des températures variant entre 14 et 21 degrés, elle se faisait ordinairement lentement en longs prismes carrés à base rhombe; mais, souvent aussi, et surtout à des températures inférieures, elle se faisait plus rapidement en faisceaux de petits prismes aplatis. J'ai eu un certain nombre de fioles dans lesquelles ce sel, à 6HO, n'a cristallisé qu'aux basses températures de 0 à — 3 degrés. Ce fait est d'autant plus remarquable que l'on sait qu'au contact de l'air les solutions de sulfate de magnésie ne déposent jamais de cristaux à 6HO à des températures inférieures à 25 ou 30 degrés.

Les cristaux à 6HO ne sont pas limpides; ils ont un aspect louche, laiteux au milieu de leur eau mère. Ce sel à 6HO a une solubilité beaucoup plus grande que le sel ordinaire à 7HO, car son eau mère se prend presque immédiatement en une masse de petites aiguilles de ce dernier sel, si l'on débouche les fioles et qu'on y donne accès à l'air atmosphérique. Le sel à 6HO devient alors blanc de lait opaque.

C. Dans d'autres fioles enfin, les dissolutions ont déposé, au bout de quelques jours, de quelques semaines, ou même de quelques mois, des cristaux limpides contenant 7 équivalents d'eau comme le sel ordinaire, mais en différant par la forme cristalline et par le degré de solubilité. Lorsque cette cristallisation avait lieu aux températures variant entre 14 et 21 degrés, et se faisait lentement, le sel était en gros rhomboèdres ou en tables rhomboïdales épaisses. A des températures inférieures, il était ordinairement en tables losanges minces, et lorsque la cristallisation avait lieu rapidement aux basses températures, la liqueur se pre-

nait presque totalement en une masse lamelleuse, molle, surnagée de peu d'eau mère. Ce sel en tables, qui est isomérique avec le sel ordinaire en prismes ou aiguilles, et que j'appellerai sel à 7HOb, pour le distinguer de ce dernier, que je désignerai par le nom de sel ordinaire ou de sel 7HOa, n'a, jusqu'à présent, été signalé dans aucun traité de chimie. Il est moins soluble que le sel en prismes à 6HO; mais sa solubilité est plus grande que celle du sel ordinaire de 7HOa. En débouchant les fioles qui renferment du sel à 7HOb, son eau mère, par l'effet de son contact avec l'air atmosphérique, dépose subitement une grande quantité d'aiguilles de sel à 7HOa, et le sel à 7HOb perd alors sa transparence.

D. En laissant le sel à 6HO dans les fioles bouchées où il s'est formé, j'ai remarqué que, dans quelques-unes, à des températures variant entre 0 et + 10 degrés, ce sel est devenu subitement opaque, et que l'eau mère déposait en même temps, à sa surface, de petites tables losanges transparentes de sel à 7HOb. Ici le contenu des fioles avait passé spontanément d'un système cristallin à un autre, sans que la dissolution perdît l'état de sursaturation.

E. Enfin, dans toutes les fioles restées bouchées où il s'était déposé, soit du sel à 6HO, soit du sel à 7HOb, l'eau mère a fini, au bout de plus ou moins de temps, aux basses températures de l'hiver, par se prendre spontanément en masse de sel ordinaire à 7HOa.

§ 68. Après les faits que je viens de décrire, il me semble presque superflu de faire remarquer que ces dissolutions, lorsqu'elles déposent, à toutes les températures comprises entre 0 et 21 degrés, soit du sel à 6HO, soit du sel à 7HOb, restent néanmoins à l'état de sursaturation, c'est-à-dire qu'au point de vue sous lequel on a envisagé jusqu'à présent cet état anormal des dissolutions salines, elles retiennent encore en solution, après cette cristallisation, des quantités de sulfate de magnésie plus grandes que celles que

l'eau peut dissoudre aux mêmes températures. Ici donc, de même que dans les dissolutions sursaturées de sulfate de soude et de carbonate de soude (ainsi que je l'ai démontré dans mon premier et dans mon second Mémoire), l'état de sursaturation n'a pas simplement pour cause l'inertie des molécules salines, comme on le pensait généralement d'après l'opinion émise par l'illustre Gay-Lussac.

§ 69. Lorsque les dissolutions sont encore plus chargées de sel et préparées, par exemple, avec 300 parties et plus de sulfate de magnésie cristallisé et 100 parties d'eau, elles se prennent ordinairement, peu de temps après leur refroidissement dans les fioles bouchées, en masse confuse de sel à 6HO, ou de sel à 7HOb. Aussi, pour pouvoir bien observer tous les phénomènes que présentent ces dissolutions à l'état de sursaturation, est-il préférable d'employer les proportions de sel et d'eau que j'ai indiquées § 67.

Lorsque dans une fiole la dissolution était prise en masse de sel ordinaire (ce qui est arrivé quelquefois même aux températures ordinaires de l'atmosphère), je la débouchais pour liquéfier totalement le sel au moyen d'une lampe à alcool, et quand la dissolution était bien bouillante, je l'ôtais du feu et rebouchais immédiatement la fiole. De même, lorsque je débouchais des fioles dans lesquelles il s'était formé des cristallisations de sel à 6HO ou de sel à 7HOb, afin de déterminer la richesse de l'eau mère et le degré d'hydratation du sel, je les préparais aussitôt après, avec de nouvelles dissolutions, comme il est dit § 67, pour avoir toujours un grand nombre de fioles en expérience. J'ai continué ces observations pendant plus de deux ans.

Détermination de l'état d'hydratation du sel à 6HO.

§ 70. Les cristaux du sel à 6HO deviennent blancs de lait, opaques, dès qu'on les sort de leur eau mère et qu'ils ont le contact de l'air. Ils absorbent alors l'eau dont ils sont

imbibés, et deviennent bientôt secs à l'intérieur à cause de leur tendance à passer à l'état de sel ordinaire à 7HOa; aussi faut-il les écraser et les presser immédiatement entre des doubles de papier joseph, afin de les débarrasser aussi promptement que possible de l'eau mère adhérente et interposée. Traités ainsi, j'ai trouvé, dans un grand nombre de déterminations, des quantités d'eau de cristallisation variant entre 48,8 et 49,76 parties dans 100 parties de sel. 6 équivalents d'eau ne représentant que 47,37 pour 100, le surplus que j'ai trouvé vient évidemment du plus ou moins d'eau absorbée par le sel, et du sel à 7HOa que l'eau mère y a déposé pendant les manipulations pour le pulvériser et le dessécher.

Détermination de l'état d'hydratation du sel à 7HOb.

§ 71. Les cristaux du sel à 7HOb perdent leur transparence lorsqu'on les sort de leur eau mère et qu'ils ont le contact de l'air. Débarrassés aussi promptement que possible de l'eau mère interposée et adhérente, j'ai trouvé, dans un grand nombre de déterminations, des quantités d'eau de cristallisation variant entre 50,98 et 51,25 parties dans 100 parties de sel. Ainsi il contient réellement 7 équivalents ou 51,22 pour 100 d'eau, comme le sel ordinaire à 7HOa.

Comme le sulfate de magnésie retient fortement le dernier équivalent d'eau, j'exposais toujours ces sels à 6HO et à 7HOb pulvérisés, à des températures de plus en plus élevées, jusqu'à 400 degrés au moins, et les y maintenais jusqu'à ce qu'ils ne perdaient plus rien de leur poids, afin de les déshydrater complétement.

Détermination de la solubilité du sel à 6HO.

§ 72. Je me suis d'abord assuré par de nombreuses expériences que, lorsqu'une dissolution avait déposé du sel

à 6HO, soit en gros ou longs prismes, soit en faisceaux de petits prismes aplatis, et que l'eau mère était restée du jour au lendemain à une température invariable, en contact avec le sel dans les fioles bouchées, elle retenait toujours, à une même température, la même quantité de sel en solution. Ces eaux mères peuvent donc être considérées comme des solutions saturées de sel à 6HO, aux diverses températures auxquelles la cristallisation a eu lieu; et leur richesse, déterminée avec soin, indique le degré de solubilité de ce sel à ces diverses températures.

Pour faire ces déterminations, j'ai opéré comme je l'avais fait précédemment avec les eaux mères du sulfate de soude à 7HO, et celles des carbonates de soude à 7HOa et à 7HOb [opérations décrites dans mon premier et mon second Mémoire (1)]. Pour ne pas trop allonger celui-ci, je me bornerai à consigner ici les résultats que j'ai obtenus et qui sont, pour chacune des températures, la moyenne d'un grand nombre d'expériences suffisamment concordantes.

Ces eaux mères, ou solutions saturées de sel à 6HO, étaient composées :

A 0 degré, de 40,75 parties de sulfate de magnésie anhydre dissous dans 100 parties d'eau.

A 10 degrés, de 42,23 parties de sulfate de magnésie anhydre dissous dans 100 parties d'eau.

A 20 degrés, de 43,87 parties de sulfate de magnésie anhydre dissous dans 100 parties d'eau.

Détermination de la solubilité du sel à 7HOb.

§ 73. J'ai aussi commencé par m'assurer par de nombreuses expériences que, lorsqu'une dissolution avait déposé du sel à 7HOb, soit en gros rhomboèdres limpides,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 62, et tome XXXIII, page 334.

soit en tables rhomboïdales épaisses, soit en tables losanges minces, soit enfin en masse lamelleuse, et que l'eau mère était restée, à une température constante, du jour au lendemain en contact avec le sel dans la fiole bouchée, cette eau mère retenait toujours, à une même température, une même quantité de sel en solution. J'ai déterminé la richesse de ces eaux mères aux diverses températures. Voici la moyenne des résultats que j'ai obtenus.

Ces eaux mères, ou solutions saturées de sel à 7HOb, étaient composées :

A 0 degré, de 34,67 parties de sulfate de magnésie anhydre dissous dans 100 parties d'eau.

A 10 degrés, de 38,71 parties de sulfate de magnésie anhydre dissous dans 100 parties d'eau.

A 20 degrés, de 42,84 parties de sulfate de magnésie anhydre dissous dans 100 parties d'eau.

§ 74. J'ai dressé une table synoptique dans laquelle sont indiquées les richesses comparatives des solutions saturées de sel à 6HO, de sel à 7HOb, et de sel ordinaire à 7HOa, aux températures de 0 degré, de 10 et de 20 degrés, en réduisant par le calcul, en sel à 6HO, en sel à 7HOb, et en sel à 7HOa, les quantités de sel anhydre qu'elles contiennent proportionnellement à l'eau dissolvante, et prenant pour base de ces calculs la composition suivante des sels cristallisés :

SO^3.....	500,0	32,52	48,78 de sel anhydre.
MgO.....	250,0	16,26	
7HO.....	787,5	»	51,22 d'eau.
SO^3.....	500,0	35,09	52,63 de sel anhydre.
MgO.	250,0	17,54	
6HO.....	675,0	»	47,37 d'eau.

TEMPÉRATURES.	La solution saturée de sel ordinaire $MgO, SO^3 + 7HO$ a contient		La solution saturée de sel $MgO, SO^3 + 7HO$ b contient		La solution saturée de sel $MgO, SO^3 + 6HO$ contient		
	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau.	sel cristallisé à 7 HO a dissous par 100 parties d'eau.	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau.	sel cristallisé à 7 HO b dissous par 100 parties d'eau.	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau.	sel cristallisé à 6 HO dissous par 100 parties d'eau.	sel cristallisé à 7 HO dissous par 100 parties d'eau (1).
0°	26,0	73,31	34,67	111,74	40,75	122,22	146,02
10°	30,9	93,75	38,71	133,67	42,23	129,44	155,53
20°	35,6	116,54	42,84	159,61	43,87	137,72	167,97

(1) J'ai ajouté cette colonne pour servir de point de comparaison.

On voit, en comparant les chiffres contenus dans les différentes colonnes de cette table :

1°. Qu'à une même température le sel à 6HO est plus soluble que le sel à 7HOb, et que celui-ci l'est plus que le sel ordinaire à 7HOa, tant que les deux premiers sels restent renfermés dans des vases clos avec leur eau mère, et que leur constitution moléculaire n'est point modifiée ou altérée par l'effet du contact de l'air ou par une autre cause;

2°. Que la solubilité du sel à 7HOb augmente beaucoup de 0 à 20 degrés (à peu près dans la même proportion que celle du sel ordinaire à 7HOa);

3°. Que le sel à 6HO n'est pas beaucoup plus soluble à la température de 20 degrés qu'il ne l'est à celle de 0 degré; et que, à 20 degrés, le sel à 7HOb est presque aussi soluble que lui.

Ici je ferai remarquer que le sel à 7HOb ne peut pas cristalliser à une température supérieure de 21 à 22 degrés; sa constitution moléculaire est alors modifiée par le calorique, puisque, à la température de 25 à 30 degrés, les dissolutions ne déposent plus que des cristaux à 6HO, même au contact de l'air.

IV. — *Dissolutions sursaturées d'alun.*

§ 75. Les dissolutions de l'alun

$$(Al^2O^3,\ 3SO^3 + KO,\ SO^3 + 24\,HO\ [1]),$$

quand elles ne sont pas trop chargées de sel, jouissent aussi de la propriété de ne pas cristalliser et de rester pendant très-longtemps à l'état de sursaturation, si elles se refroidissent dans des vases clos, à l'abri de tout contact avec l'air atmosphérique.

J'ai eu de ces dissolutions, formées de 100 parties d'alun

(1) L'alun que j'ai employé avait été purifié par plusieurs cristallisations et ne contenait pas trace de sulfate d'ammoniaque.

cristallisé et de 100, 200, 300, 400 parties d'eau, renfermées bouillantes et refroidies dans des fioles parfaitement bouchées, qui y sont restées pendant deux années à des températures variant entre 0 et 25 degrés sans déposer de cristaux. Quelques-unes de ces dissolutions sursaturées, surtout celles où l'alun cristallisé avait été dissous dans quatre, trois ou deux fois son poids d'eau, ayant été exposées dans les fioles bouchées à un froid de — 8 degrés à — 10 degrés, ont gelé. En plaçant ensuite ces fioles dans une chambre où l'air avait une température de + 10 à + 12 degrés, la masse de glace s'est liquéfiée peu à peu totalement sans laisser un dépôt d'alun. Ainsi dans ces fioles l'état de sursaturation s'est maintenu, même à une température assez basse pour geler le dissolvant. J'avais déjà eu occasion d'observer ce curieux phénomène dans une dissolution sursaturée de sulfate de soude (premier Mémoire, § 3).

Quand les dissolutions sont plus concentrées et formées même de 200 parties d'alun cristallisé dissous dans 100 parties d'eau seulement, elles restent néanmoins encore pendant des semaines et des mois sans rien déposer, aux températures ordinaires de l'atmosphère comprises entre + 10 et + 25 degrés; mais, dès qu'on débouche les fioles et que l'air extérieur s'y introduit, la cristallisation a lieu immédiatement. C'est une expérience très-élégante à faire dans un cours de chimie pour démontrer aux élèves la promptitude avec laquelle le contact de l'air détermine la cristallisation : on prépare la veille, dans une grosse fiole, une dissolution de 200 grammes d'alun cristallisé dans 100 grammes d'eau; lorsque le sel est *entièrement* dissous et que la solution est bien bouillante, on ôte la fiole du feu et on la bouche. Cette dissolution ne cristallise pas en agitant la fiole; mais si, celle-ci étant posée sur une table, on en retire doucement le bouchon sans l'agiter, dès que l'air extérieur s'y introduit, on voit immédiatement un cristal se former à la surface de la

liqueur. Ce cristal augmente rapidement de volume, il semblerait que de gros octaèdres sortent de ses flancs, et, au bout de peu d'instants, la dissolution est transformée totalement en une masse saline solide.

§ 76. Lorsque les dissolutions sont encore plus chargées de sel, en employant, par exemple, 250 à 300 parties d'alun cristallisé et 100 parties d'eau pour préparer les fioles, voici les faits que j'ai observés.

A. Aux températures ordinaires de l'atmosphère, comprises entre 12 et 20 degrés, ces dissolutions commencent à déposer, quelquefois déjà du jour au lendemain, quelquefois seulement au bout de plusieurs jours, de petits mamelons qui m'ont paru être formés de très-petites aiguilles fines, soyeuses, convergeant toutes vers le centre du mamelon auquel elles donnent un aspect satiné. Ce dépôt augmente peu à peu, s'étend successivement dans la liqueur et même au-dessus de son niveau comme une espèce de végétation, si bien, qu'au bout de quelque temps la dissolution se trouve transformée en une masse blanche, spongieuse, humide, que j'appellerai *alun en choux-fleurs*, à cause de son aspect. Si l'on débouche alors les fioles, dès que l'air extérieur s'y introduit, cette masse saline s'échauffe, se boursoufle, se délite et se transforme en une poudre humide qui est formée de très-petits octaèdres microscopiques d'alun ordinaire.

Cette transformation de l'alun en choux-fleurs en alun octaédrique se fait aussi spontanément dans les fioles bouchées, quelquefois aux températures ordinaires, mais surtout à celles plus basses voisines de 0 degré.

B. Les dissolutions concentrées ci-dessus, lorsqu'on les prépare en hiver et qu'on les expose tout de suite dans les fioles bouchées, à une température froide variant entre + 5 et — 3, ne conservent pas longtemps l'état de sursaturation, mais se prennent ordinairement bientôt en masse d'alun ordinaire. Cependant, dans un certain nombre de

fioles, ces dissolutions sursaturées se sont comportées différemment et ont déposé, à ces mêmes températures basses, une cristallisation en gros rhomboèdres ou en belles tables épaisses et très-limpides. En débouchant alors ces fioles, et versant rapidement l'eau mère dans une capsule, elle s'y prend instantanément en masse d'alun ordinaire par l'effet du contact de l'air. Les cristaux aussi, dès que l'air extérieur arrive à eux, deviennent immédiatement blancs, opaques ; ils s'échauffent, se délitent et se transforment en poudre humide d'alun ordinaire en octaèdres microscopiques.

Dans quelques fioles, outre ces cristaux en tables limpides, il s'était fait un dépôt de sel en choux-fleurs; ce qui indique qu'il n'y a pas d'incompatibilité entre les sels sous ces deux formes.

§ 77. Je me suis assuré par divers essais que ce sel en tables limpides a la même composition que l'alun ordinaire, en ce qui concerne les proportions relatives de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse. Quant à l'eau de cristallisation, il n'en contient certainement pas moins de 24 équivalents, car la poudre d'alun ordinaire en laquelle il se transforme est humide après cette transformation. Il serait possible qu'il contînt quelques équivalents d'eau de plus; mais, quoique je ne le pense pas, je n'oserais rien affirmer à cet égard. La grande instabilité de ce sel, la promptitude avec laquelle il se transforme en sel d'un autre système cristallin dès qu'on cherche à le sortir de son eau mère, m'ont mis dans l'impossibilité de constater son véritable état d'hydratation par des expériences.

Cet alun en tables limpides jouit d'une grande solubilité. Son eau mère, restée pendant trois jours en contact avec lui, à une température constante de o degré, était formée de

180 parties d'alun cristallisé ordinaire dissous dans
100 parties d'eau.

Cette solubilité paraît énorme si on la compare à celle de l'alun octaédrique ordinaire, à la même température de o degré.

§ 78. Si l'on remplit d'alun cristallisé un tube de verre de 10 à 15 millimètres de diamètre, fermé à un bout, et qu'après l'avoir scellé à la lampe on le plonge pendant 30 à 45 minutes dans de l'eau maintenue en ébullition, le sel finit par se liquéfier totalement. Ainsi les 24 équivalents d'eau que contient le sulfate alumino-potassique cristallisé suffisent pour le tenir en parfaite dissolution limpide, à la température de 100 degrés, dans un tube hermétiquement fermé.

En laissant ensuite refroidir le tube, cette dissolution se prend en une masse fibreuse sèche; et, quelques heures après son complet refroidissement, le tube éclate souvent en morceaux, même lorsqu'il est en verre épais. Il paraît que cette rupture du tube a pour cause une expansion des molécules de l'alun fibreux, lorsque celui-ci tend à passer à l'état d'alun octaédrique.

§ 79. J'ai exposé de ces tubes, dans lesquels l'alun cristallisé avait été liquéfié à 100 degrés, à des températures de plus en plus élevées; la liqueur y est restée parfaitement limpide jusqu'à ce qu'elle eût atteint la température de 140 à 150 degrés; elle a commencé alors à se troubler et à déposer une poudre blanche. Ce dépôt a augmenté de volume, et, à environ 200 degrés, la dissolution s'est transformée peu à peu en une bouillie blanche surnagée de très-peu de liquide (1).

Après avoir laissé refroidir de ces tubes jusqu'à ce qu'ils ne fussent plus que tièdes, j'en ai brisé le bout et versé le contenu sur des filtres. Le peu de liqueur qui a passé à

(1) Quelquefois les tubes ont éclaté; aussi ces expériences ne sont pas sans danger, même en prenant des précautions pour éviter les accidents qui peuvent résulter de l'explosion des tubes.

travers les filtres s'est d'abord figée, puis s'est transformée en cristaux surnagés d'eau mère. Les cristaux étaient du bisulfate de potasse mêlé de très-peu d'alun; l'eau mère, presque sirupeuse, était de l'acide sulfurique libre.

Le dépôt blanc resté sur les filtres fut traité par l'eau bouillante et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne furent plus troublées par l'addition d'une solution de chlorure de barium. Les eaux de lavage contenaient de l'alun non décomposé, du sulfate de potasse et de l'acide sulfurique libre. La partie très-considérable du dépôt à laquelle l'eau bouillante n'enlevait plus rien, étant séchée, formait une poudre blanche, légère, douce au toucher.

Cette poudre blanche ne se dissout que lentement et par une longue ébullition dans l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution dépose des cristaux d'alun en se refroidissant; l'eau mère, très-acide, est formée de chlorure d'aluminium.

Si l'on calcine légèrement, à une chaleur d'environ 350 à 400 degrés, la poudre blanche bien desséchée à laquelle l'eau bouillante n'enlevait plus rien, elle perd encore environ 8 pour 100 de son poids d'eau. Le résidu, étant alors traité de nouveau par l'eau bouillante, lui cède une certaine quantité d'alun peu considérable, qui cristallise en petits octaèdres en la concentrant par l'évaporation.

D'après ces faits, l'alun alumino-potassique, liquéfié dans son eau de cristallisation dans un tube scellé, se décompose en grande partie, à une température de 150 à 200 degrés, sous l'action de cette eau surchauffée, en acide sulfurique libre, en bisulfate de potasse, et en un sulfate d'alumine basique insoluble, retenant en combinaison une certaine quantité de sulfate de potasse et d'eau.

Quoique cette décomposition de l'alun n'ait aucun rapport avec la sursaturation des dissolutions salines, j'ai cru devoir la consigner ici, parce qu'elle n'a encore été signalée dans aucun Traité de Chimie.

Dans un prochain Mémoire, j'aurai l'honneur de soumettre à l'Académie mes observations sur l'alun de chrome et ses dissolutions.

RECHERCHES SUR L'ENDOSMOSE;

PAR M. LHERMITE.

Dutrochet a donné le nom d'*endosmose* au mélange de deux liquides primitivement séparés par une membrane organique qui, livrant un passage plus facile à l'un qu'à l'autre, détermine une accumulation plus considérable et un niveau plus élevé dans l'un des compartiments. Guidé, ou plutôt abusé, par l'expérience de Porret sur le transport de l'eau par l'action de la pile voltaïque, l'ingénieux observateur crut devoir attribuer aussi à l'électricité un phénomène où il ne put pourtant point constater la production d'un courant.

Poisson en donna une explication fondée sur la capillarité; mais il ne fit jouer à l'attraction de la matière solide sur les liquides d'autre rôle que de déterminer l'occupation de la multitude de petits canaux dont on peut supposer la cloison formée, par l'un des liquides de préférence à l'autre, et d'empêcher l'interruption des filets fluides. Il abandonna le mouvement ultérieur à l'action mutuelle des deux liquides.

Dutrochet, qui dans ses derniers Mémoires sur la question avait rendu à l'action chimique mutuelle des liquides la part qui lui revenait, laissa encore dans le vague le mode d'agir de la membrane, mais en inclinant toujours vers l'électricité.

M. Graham a fait dans ces derniers temps, sur l'endosmose ou *osmose* comme il l'appelle, de nombreuses expériences qui l'ont amené à cette conclusion, que l'altération

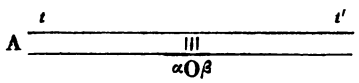
de la membrane est une condition indispensable à la manifestation de la force osmotique. Suivant lui, l'une des faces de la membrane est acide et l'autre basique. Ce fait se lie à celui de la décomposition continue de sa substance. Le mouvement a toujours lieu du côté acide au côté basique. Aussi, tandis qu'une solution d'acide oxalique traverse la membrane de vessie pour se diriger vers l'eau pure, celle-ci à son tour se transporte vers la solution de potasse ou de soude, jouant dans le premier cas le rôle de base, et ici celui d'acide.

J'espère démontrer par mes propres expériences et par la discussion de celles de mes devanciers que l'osmose ou endosmose n'est point le résultat d'une force particulière, mais de l'affinité elle-même, en étendant l'acception de ce mot jusqu'à l'attraction capillaire, qui en est le premier degré et que l'on pourrait nommer *affinité de tendance*. Les solides qui sont le mieux mouillés par un liquide donné, lui cèdent souvent à la longue quelques principes. C'est ainsi que l'eau distillée enlève au verre de l'alcali.

Si l'on met deux liquides en communication par un tube de verre ordinaire, d'un diamètre réputé capillaire, on n'observe aucun changement de niveau, à moins que les hauteurs ne soient pas rigoureusement en raison inverse des densités. Nous supposerons toujours ce rapport existant au commencement de chaque expérience. L'absence d'action doit tenir à ce que l'attraction des parois du tube sur le liquide cesse de s'exercer à des distances sensibles : de telle sorte que la petite colonne fluide peut glisser comme un piston sous l'influence du moindre excès de pression. Les deux liquides ne se mêlant, en général, qu'avec lenteur, alors même que ce mélange pourrait déterminer un mouvement dans un sens plutôt que dans un autre, il avancerait moins à troubler l'équilibre que la pression hydrostatique à le rétablir.

Quand au contraire les tubes sont assez étroits pour que leurs axes eux-mêmes subissent l'influence des parois, l'at-

traction élective de la substance solide doit faire équilibre à une pression sensible.



Soient tt' un de ces petits tubes, O le milieu de ce tube, où nous supposons que les deux liquides se rencontrent; prenez de part et d'autre du point O un élément annulaire $O\alpha$, $O\beta$, et considérez l'action attractive qu'exerce $O\alpha$ sur le liquide enveloppé par $O\beta$; si cette action est inférieure à celle que $O\beta$ exerce sur le liquide de $O\alpha$, il est clair qu'un mouvement aura lieu de A vers B : c'est le résultat que l'on obtient avec les vases poreux.

Poisson, qui a examiné la question en mathématicien plutôt qu'en expérimentateur, admet qu'une fois le mouvement commencé, la substance de la cloison n'y a plus aucune part. Mais si l'action se passait tout entière entre le fluide A et le fluide B qui attirerait A avec une force supérieure à celle de A lui-même sur ses propres molécules, on pourrait déterminer à volonté le mouvement dans un sens ou dans l'autre. Car tout étant réciproque dans les phénomènes d'attraction, si l'on explique la plus grande vitesse des filets A vers B par leur plus petite masse, il suffira d'imbiber à l'avance la cloison séparatrice avec le liquide B pour qu'il se répande dans la masse de A. L'expérience ne justifie pas cette induction.

Dutrochet et M. Graham ont objecté à la théorie de Poisson le peu d'élévation des liquides dans les tubes capillaires comparé aux grandes différences de niveau que donne l'endosmose. Ces savants n'ont pas pris garde que, dans les tubes ordinaires, les hauteurs ne mesurent, à vrai dire, que l'action du liquide sur lui-même. Ce qui le prouve, c'est que, à égalité de diamètre, les ascensions sont les mêmes dans les tubes de toute substance qui se laisse bien

mouiller, comme si la première couche de liquide appliquée sur la paroi du tube était le siége réel de la force agissante, tandis que la partie essentielle dans les phénomènes d'endosmose est l'action de la matière solide sur le liquide.

D'un autre côté, les quelques millimètres d'élévation observés dans un tube d'un millimètre de diamètre deviennent des mètres si l'on a affaire à des tubes d'un millième de millimètre. Ce n'est pas sans doute s'exagérer les faits que de supposer réduits à cette dimension les espaces intermoléculaires d'une membrane de vessie par exemple; car, d'après la théorie, les hauteurs auxquelles s'élève un liquide sont en raison inverse des diamètres des tubes. C'est un résultat vérifié par l'expérience pour des calibres mesurables.

Quand les dimensions tombent dans les limites moléculaires, il est infiniment probable que les élévations qu'ils sont capables de produire sont encore supérieures à celles qu'assignerait le rapport inverse des diamètres. Les liquides, ainsi que l'a admis Poisson, éprouvent une condensation au contact des solides. La chaleur développée par l'imbibition d'une masse de sable, au moyen de l'eau distillée, fait observé par M. Pouillet, ne permet pas de douter d'un rapprochement des molécules. Or la conséquence de ce rapprochement doit être une attraction réciproque plus considérable et une plus grande hauteur de colonne liquide que n'indique le calcul, lorsque toutes les parties de cette petite colonne subissent l'action condensante de la matière solide.

Les expériences récentes de M. Favre sur l'absorption des gaz par les corps solides démontrent aussi parfaitement cette condensation et la décroissance rapide de son intensité à mesure que la distance augmente. Les premières fractions d'acide carbonique condensées dégagent plus de chaleur que les doses ultérieures, et plus même que n'en donnerait la solidification du fluide élastique.

La pénétration trop lente d'une membrane animale ne

permettrait probablement pas d'y constater les effets thermiques qui semblent accuser la condensation dont il s'agit. Avec les liquides, le fait est bien établi : ainsi l'alcool et l'eau, qui ne forment pourtant pas une combinaison chimique, donnent le dégagement de chaleur et la diminution de volume.

La discussion qui précède a pour but de montrer tout le parti que l'on peut tirer de la théorie de Poisson ; son seul côté faible est d'avoir supprimé l'action élective de la matière solide, alors qu'elle était encore nécessaire. Tant que les deux faces de la cloison sont baignées l'une par un liquide doué de peu d'affinité pour elle, l'autre par un fluide miscible au premier, mais sur lequel la matière solide exerce une attraction plus puissante, il y aura, au point de rencontre des deux liquides, expulsion de l'un par l'autre, et par conséquent mouvement : ce mouvement cesserait du moment où le liquide envahisseur toucherait seul la cloison en tous ses points.

Reprenons les conditions de l'endosmose : la miscibilité des deux liquides en présence ; la propriété de l'un des deux, au moins, de mouiller la cloison : le cas le plus favorable est celui-ci, où l'un des deux jouit seul de cette faculté. En d'autres termes, quand l'attraction de la substance de la cloison est le plus fort possible sur l'un des deux et le plus faible sur l'autre, attendu que c'est de la différence que dépend l'intensité de l'effet produit.

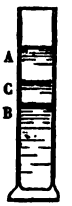
On peut établir aussi comme règle générale que le liquide qui filtre le plus vite quand on l'essaye isolément au moyen de la cloison, est aussi celui qui passe en plus grande quantité en présence de l'autre liquide.

J'ai dit plus haut qu'on pouvait considérer la force capillaire comme le premier degré de l'affinité chimique. Au-dessus on peut placer la dissolution d'un liquide dans un autre liquide et assimiler aux faits de cet ordre la faculté dont jouissent les membranes de s'imbiber.

Voyons si l'expérience confirme cette manière de voir. On a mis au fond d'une petite éprouvette une couche d'eau, par-dessus une légère couche d'huile de ricin, enfin une couche d'alcool à 35 degrés. Au bout de deux jours, l'huile de ricin était montée jusqu'au niveau supérieur de l'alcool, qui avait disparu dans le liquide inférieur.

L'huile de ricin dissout en proportion notable l'alcool à 35 degrés; mais l'eau sous-jacente ayant plus d'affinité pour lui que l'huile elle-même, le lui enlève à mesure.

On peut disposer des expériences semblables avec les liquides ci-dessous.



Alcool aqueux.
Essence de citron ou de térébenthine.
Eau.

Éther.
Eau.
Essences de girofles d'amandes amères.
Chloroforme.

Dans chacune de ces expériences, le liquide supérieur A, plus soluble que l'inférieur B, dans l'intermédiaire C, s'y absorbe et passe de là dans le liquide B, pour lequel sont ses plus grandes affinités. Le liquide intermédiaire, qui représente ici la cloison de l'endosmomètre, ayant la faculté de se déplacer, il ne peut point y avoir accroissement de pression, et par suite point de contre-courant.

Veut-on reproduire toutes les circonstances de l'endosmose au moyen de trois liquides, l'expérience est facile et donne des résultats non équivoques.

J'emploie, à l'exemple de M. Graham, des cylindres po-

reux de la pile de Bunsen. Je les ferme au moyen d'un liége creusé en cône à sa face inférieure, et percé d'un trou pour recevoir un tube à baromètre dont l'extrémité vient affleurer à peine la surface du bouchon. Cette disposition a pour but de faciliter le dégagement des gaz. On recouvre de mastic résineux un peu coulant le bouchon et ses lignes de jonction avec le tube et le cylindre.

Un appareil de cette sorte peut servir à constater d'abord ce fait que l'on n'eût peut-être pas soupçonné : c'est que l'eau filtre à travers ses pores beaucoup plus vite que l'alcool; la différence, qui n'est pas toujours rigoureusement la même, avoisine le rapport de 1 à 2 en volume.

On remplit cet appareil d'alcool à 36 degrés, on laisse les parois s'imprégner, on rétablit l'équilibre et on plonge l'appareil dans un vase contenant de l'eau à une hauteur évaluée à l'avance et qui est les $\frac{4}{5}$ de celle de l'alcool, en mesurant à partir du fond du vase poreux. D'après la théorie de Poisson, le niveau de l'alcool devrait s'abaisser; car, outre qu'on laisse de son côté un petit excès de pression pour ne pas être au-dessous des conditions d'équilibre, l'alcool remplissant les espaces capillaires qui composent les parois du vase, devrait être attiré vers l'eau, qu'il attirerait lui-même si c'était elle qui remplît les pores du vase. Loin qu'il en soit ainsi, le niveau de l'alcool s'élève au contraire immédiatement d'un mouvement lent, mais régulier, et qui n'a rien d'incertain. L'excès de pression qu'on a pu obtenir n'a jamais dépassé 2 à 3 centimètres d'alcool. Le passage de l'eau n'en continue pas moins, et est accusé par le dégagement d'air qui résulte du mélange de l'eau et de l'alcool; mais l'excès de pression de celui-ci balance sa moindre action sur la matière du vase et refoule de l'alcool à l'extérieur. Pour que ce même cylindre qui nous a montré l'eau marchant la première vers l'alcool, nous présente au contraire l'alcool se dirigeant vers l'eau et avec une intensité bien plus marquée, il suffit d'imbiber les parois du vase

d'un liquide qui dissolve l'alcool et non l'eau : telle est l'huile de ricin, dont il a été question plus haut. Pour en bien imprégner le cylindre, il faut d'abord le dessécher à l'étuve et le remplir ensuite avec le corps gras. Au bout de deux à trois jours, il est suffisamment imbibé pour être mis en expérience. On déverse l'huile, on la laisse s'égoutter; puis, après avoir adapté un bouchon et un tube comme nous l'avons dit, on le remplit d'eau et on le plonge dans l'esprit-de-vin. On ne peut pas faire monter celui-ci au-dessus du bouchon, parce qu'il attaquerait le mastic. On se trouve donc placé dans des conditions qui ne permettraient pas d'apprécier des différences aussi petites que celles de la précédente expérience.

L'alcool d'ailleurs ne voyage que très-péniblement à travers l'huile de ricin; aussi sa marche ascendante n'est-elle bien manifeste qu'au bout de cinq à six jours. J'ai obtenu au bout de quinze jours 50 centimètres de colonne d'eau.

Il est bien évident que ce résultat est dû à la présence de l'huile de ricin, puisque la différence d'action des deux liquides, non-seulement est considérablement augmentée, mais a changé de signe. Si l'on n'obtient pas des effets plus marqués, c'est que l'huile est peu à peu entraînée par l'alcool qui pénètre dans l'endosmomètre, ou refoulée à l'extérieur par la pression interne toujours croissante.

Cette expérience fait parfaitement comprendre le jeu de la membrane. Quel que soit le nom qu'on donne à la faculté qu'elle a de s'imprégner de certains liquides et de les partager avec d'autres liquides qui ont pour les premiers autant d'affinité qu'elle, les conséquences de cette propriété doivent être les mêmes que celles qui résultent de la faculté dissolvante. Toutefois avec cette circonstance très-favorable à la production de l'endosmose, que la cohésion de la membrane l'empêche de se disloquer et de s'éparpiller ainsi qu'il arrive à notre cloison artificielle.

En ce qui concerne les vases poreux, la force agissante est toujours la même, l'affinité; affinité qui ne détruit rien, de même que celle des liquides en général dans leur dissolution mutuelle. La différence d'intensité s'explique naturellement. Si petits que soient les pores d'un vase d'argile qui laisse filtrer l'eau, il n'est guère douteux qu'ils ne surpassent de beaucoup les espaces intermoléculaires d'un liquide, encore bien que ces intervalles se trouvent agrandis par l'interposition d'un autre fluide. Mais ici l'écartement cesse d'exister dès qu'un autre corps vient s'emparer des molécules étrangères qui le produisent.

Il me paraît résulter clairement des quelques expériences qui précèdent, que l'endosmose est due exclusivement à des forces moléculaires bien connues en physique et en chimie, et dont il suffisait d'interpréter l'action.

Reprenons maintenant, pour en démontrer l'inexactitude ou l'insuffisance, quelques faits ou assertions en opposition avec ce que j'ai énoncé.

J'ai établi plus haut, comme règle générale, que de deux liquides miscibles, celui qui traversait le plus rapidement la cloison, quand on l'essayait isolément, se conduisait encore de même quand les deux fluides étaient en présence. Dutrochet affirme pourtant que l'eau distillée filtre plus vite que la solution d'acide oxalique, tandis que celle-ci forme le courant prépondérant dans l'expérience d'endosmose. Il s'appuie sur ce fait pour démontrer qu'il y a dans la force endosmotique quelque chose de particulier qui échappe aux lois connues de la physique.

J'ai répété avec tout le soin possible les essais de Dutrochet, en les variant autant que la simplicité du sujet le permettait, et j'ai parfaitement constaté que la solution d'acide oxalique soit seule, soit en opposition à l'eau distillée, filtre plus vite que celle-ci. J'ai trouvé en même temps ce qui aura probablement induit Dutrochet en erreur. Deux morceaux de membrane de vessie, pris l'un à

côté de l'autre dans une même pièce qui semble parfaitement homogène dans toute son étendue, sont souvent fort différents comme tissus filtrants. Il est facile de s'en rendre compte par l'inégalité de texture qu'offrent ces membranes et qu'on peut mettre en évidence, en les faisant tremper dans une solution au dixième d'acide oxalique. On y remarque des feuillets discontinus plus denses, réunis par d'autres tissus plus délicats. On conçoit que pour une même épaisseur, la prédominance des uns ou des autres doit faire varier la pénétrabilité. Si donc l'ingénieux inventeur de l'endosmose s'est contenté de prendre deux morceaux de vessie aussi semblables que possible, de mettre de l'eau dans l'un, de l'acide oxalique en solution étendue dans l'autre, les résultats ne pouvaient pas être comparés.

On n'obtient des données de quelque valeur que par des épreuves comparatives faites sur le même fragment avec les divers liquides qui doivent être employés aux expériences d'endosmose.

On prend deux morceaux de vessie aussi semblables que les sens peuvent en juger; on en fait deux cloisons d'endosmomètre. Dans l'un on met de l'eau, dans l'autre la solution d'acide oxalique par exemple. Après vingt-quatre heures, on note la dépense, on nettoie les appareils et on les remplit de nouveau, mais en changeant les liquides de place. Au bout d'un autre jour on compare les dépenses et on recommence, en changeant encore les liquides. Ces interversions ont pour but de s'assurer que, si l'acide oxalique filtre plus vite et l'eau plus lentement, cela ne dépend pas uniquement de l'époque à laquelle l'expérience est faite et des modifications que la membrane subit successivement. Ainsi ce que l'on savait de l'eau et de l'alcool renfermés dans des vessies, comparé à leurs facultés endosmotiques relatives que Dutrochet a découvertes; ce qui ressort des quelques expériences que nous avons faites avec les vases poreux, s'accorde avec les inductions les plus simples et les

plus naturelles : les liquides conservent, quand on les oppose les uns aux autres, leurs facultés respectives d'imprégnation et de filtration.

M. Graham veut aussi faire jouer un rôle à la force électro-chimique. La membrane subit pendant toute la durée de l'action une décomposition ou réaction chimique qui lui semble indispensable à la production de l'endosmose. Si cette décomposition était nécessaire, il s'ensuivrait que, avec les substances qui l'activeraient, on obtiendrait un mouvement osmotique plus prononcé et *vice versâ*. Aussi l'acide oxalique, qui produit suivant M. Graham l'osmose le plus énergique, doit accélérer beaucoup la putréfaction de la membrane. Pour vérifier le fait, j'ai mis des fragments de vessie dans des liquides de nature diverse : eau pure, eau sucrée, eau gommée, solution d'acide oxalique. La décomposition est la plus prompte dans l'eau sucrée, puis dans l'eau pure, plus lente dans l'eau gommée, *nulle* dans la solution d'acide oxalique; au bout de trois mois, l'aspect, l'odeur, étaient comme au premier jour : seulement la tranche, un peu dilatée, laissait voir des feuillets distincts.

Je n'hésite pas à proposer aux anatomistes la solution d'acide oxalique au quinzième comme moyen de conservation des tissus organiques : la solution au dixième, au huitième comme agent de dissection.

M. Graham, voyant les solutions acides traverser la membrane animale et les vases poreux plus facilement que l'eau elle-même, a admis comme règle que les acides se portent toujours vers les bases. Car dans les expériences avec les bases et l'eau, le courant dominant a lieu de l'eau vers la solution basique. Or il considère que dans le premier cas l'eau joue le rôle de base, et dans le second celui d'acide. Il regarde la cloison elle-même comme constituée à l'état acide pour l'une de ses faces, à l'état basique pour l'autre.

Une expérience des plus simples suffit pour contenir dans

ses limites la généralisation trop hâtive du savant anglais. Prenez une solution d'acide sulfurique dans l'alcool; mettez-la dans un endosmomètre fermé par une mince baudruche dont l'action se fait sentir immédiatement; plongez l'appareil dans de l'eau contenant de la potasse caustique en solution, et aussitôt le liquide s'élèvera dans l'endosmomètre; la base aura marché vers l'acide.

Ce n'est donc point comme corps électro-négatifs que les acides se transportent en général plus facilement que les alcalis, à travers les membranes, mais uniquement parce qu'ils les mouillent mieux, ce qui n'est pas sans doute une conséquence nécessaire de leurs propriétés électro-chimiques.

En résumé, les phénomènes d'endosmose ne sont qu'un cas particulier de la force dissolvante. La propriété des tissus de s'imbiber de liquide est le contre-pied de la solubilité d'un solide dans l'eau.

La cloison membraneuse peut être considérée comme un troisième liquide. En s'imbibant de l'un à l'exclusion de l'autre, elle les met en communication sur l'une de ses faces seulement. C'est de ce côté qu'a lieu l'accumulation. L'excès de pression qui en résulte est une force qui vient lutter contre celle qui lui a donné naissance : elle refoule le liquide primitivement passif vers l'autre. Ajoutons une deuxième cause de ce contre-courant : la membrane imprégnée d'un liquide peut ouvrir un passage à un fluide qui ne l'eût pas traversée lorsqu'elle était sèche. De même que l'alcool plus ou moins aqueux dissout en petite quantité une foule de matières sulubles dans l'eau, sur lesquelles l'alcool pur n'a point d'action.

Dans les vases poreux, l'affinité capillaire supplée la force dissolvante.

SUPPLÉMENT A L'INSTRUCTION SUR LES PARATONNERRES,

Présenté par la Section de Physique (1),

MM. Becquerel, Babinet, Duhamel, Despretz, Cagniard de Latour, Pouillet rapporteur.

En 1823, l'Académie des Sciences avait chargé la Section de Physique de rédiger une Instruction spéciale sur les paratonnerres ; M. Gay-Lussac fut choisi pour préparer ce travail, et son Rapport reçut bientôt l'approbation de la Section et celle de l'Académie. Depuis cette époque, l'Instruction sur les Paratonnerres est devenue en quelque sorte un manuel populaire par la grande publicité qu'on lui a donnée de toutes parts. En France, l'Administration supérieure, qui avait demandé ce document, s'empressa de le répandre dans toutes les parties des services publics, afin que peu à peu on parvînt à protéger plus méthodiquement contre les effets de la foudre les cathédrales et les églises, si souvent menacées à cause de leurs dispositions architecturales, les fabriques de poudre, les magasins et les arsenaux, les bâtiments à voile ou à vapeur, enfin les édifices de toute espèce et les habitations privées. A l'étranger, ces préceptes généraux et pratiques, approuvés par l'Académie, furent de même accueillis avec empressement et confiance.

Il y a maintenant un siècle que pour la première fois on essaya les paratonnerres; mais leur efficacité ne pouvait pas être admise sans contradiction : les ignorants ne pouvaient pas croire que quelques baguettes de fer, ajustées d'une certaine manière, fussent capables de maîtriser la puissance de la foudre; et parmi les savants il se trouva

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXIX, page 1142, séance du 18 décembre 1854. — Voyez *Instruction sur les Paratonnerres* (M Gay-Lussac rapporteur), *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, tome XXVI, page 258.

aussi, sur ce point, bon nombre d'incrédules. De longues épreuves étaient donc nécessaires pour faire prévaloir cette vérité qui avait contre elle tout le monde, hormis Franklin et quelques physiciens d'Europe. Les contradicteurs scientifiques ne se bornaient pas à dire que les paratonnerres étaient inutiles, ils trouvaient des raisons de croire et de faire croire au public que les paratonnerres étaient nuisibles; que, loin d'arrêter la foudre, leur présence en pouvait déterminer l'explosion et la rendre plus funeste. Ainsi, au lieu de rassurer les esprits, on ajoutait encore à la terreur si naturelle qu'inspire ce redoutable météore.

Ces objections n'ont pas empêché la vérité de se faire jour, mais elles en ont retardé le développement; elles sont bien vieilles aujourd'hui, bien timides à se montrer: cependant elles agissent encore, on les rencontre de temps à autre, sinon dans le chemin de la science, du moins dans quelques sentiers voisins. L'Instruction publiée en 1823 n'a pas peu contribué à les affaiblir, non-seulement à cause de l'autorité que lui donnait le suffrage de l'Académie, mais encore par les règles pratiques qu'elle indiquait et qu'elle expliquait d'une manière si claire et si précise, qu'il n'y avait plus moyen de les mal interpréter. Les ouvriers eux-mêmes avec un peu d'attention parvenaient à comprendre ce qu'ils avaient à faire, et dès lors on n'avait plus à craindre dans la pose des paratonnerres ces erreurs qui auparavant étaient assez communes et qui suffisaient pour en paralyser l'efficacité.

Depuis trente et un ans de grands changements sont survenus, d'une part dans la science de l'électricité, d'autre part dans l'art des constructions, et l'on pourrait croire que les enseignements donnés à cette époque sur le sujet qui nous occupe sont aujourd'hui trop arriérés, qu'il faut les faire passer dans le domaine de l'histoire, et les recommencer sur de nouvelles bases. Mais les sciences ne procèdent pas ainsi, elles aiment les progrès, chaque jour elles en don-

nent la preuve, et cependant il est rare qu'elles aient à démolir; les agents naturels restent fidèles à leurs lois, l'action de l'électricité est aujourd'hui ce qu'elle fut toujours, seulement nous la connaissons un peu mieux; les faits observés de notre temps sont venus s'ajouter aux faits antérieurs sans leur porter la moindre atteinte. En 1823, la découverte de l'électro-magnétisme n'avait que trois ans de date, on était loin de prévoir les grands résultats dont elle devait si rapidement enrichir la science; cependant, malgré ces progrès considérables, inespérés, l'Instruction sur les paratonnerres n'a aucun besoin d'être réformée, du moins dans ses principes les plus essentiels. Pour ce qui tient à la nature des constructions, c'est un élément nouveau dont il faut tenir compte : en effet, dans un grand nombre de cas les métaux remplacent aujourd'hui la pierre et le bois; nos édifices deviennent en quelque sorte des montagnes métalliques sur lesquelles les nuages orageux ont incomparablement plus de prise. Le Palais de l'Industrie, qui s'élève aux Champs-Élysées, en est un exemple : il occupe près de 3 hectares qu'il va couvrir d'une immense construction ayant 40 mètres de hauteur, où il entre partout, depuis la base jusqu'au sommet, des masses énormes de fer, de fonte et de zinc. La Compagnie qui a entrepris ce grand monument a désiré obtenir l'avis de l'Académie sur l'ensemble des moyens qu'il y aurait à employer pour le garantir des effets de la foudre. L'Académie a chargé la Section de Physique d'examiner cette demande et de lui en faire un Rapport; à cette occasion nous avons dû reprendre l'Instruction de 1823, afin d'y introduire les modifications dont elle pourrait être susceptible.

C'est seulement d'une manière accidentelle que l'Instruction s'occupe des édifices où il entre des métaux; le seul passage qui s'y rapporte est le suivant :

« Si le bâtiment que l'on arme d'un paratonnerre ren-
» ferme des pièces métalliques un peu considérables, comme

» des lames de plomb qui recouvrent le faîtage et les arêtes
» du toit, des gouttières en métal, de longues barres de
» fer pour assurer la solidité de quelques parties du bâti-
» ment, il sera nécessaire de les faire toutes communiquer
» avec le conducteur du paratonnerre ; mais il suffira d'em-
» ployer pour cet objet des barres de 8 millimètres (3 li-
» gnes) de côté ou du fil de fer d'un égal diamètre. Si cette
» réunion n'avait pas lieu, et que le conducteur renfermât
» quelque solution de continuité, ou qu'il ne communi-
» quât pas très-librement avec le sol, il serait possible que
» la foudre se portât avec fracas du paratonnerre sur quel-
» qu'une des parties métalliques. Plusieurs accidents ont
» eu lieu par cette cause ; nous en avons cité deux exem-
» ples au commencement de cette Instruction. »

Telles sont les indications qui avaient été données : bien qu'elles soient très-générales et peut-être un peu succinctes, elles pouvaient être suffisantes pour leur époque ; mais nous pensons que le moment est venu d'entrer, à cet égard, dans de plus amples détails.

Autrefois, dans les constructions ordinaires, l'emploi des métaux était, en effet, restreint presque exclusivement aux faîtages, aux gouttières, aux tirants de consolidation ; ce n'était que bien rarement, et comme par exception, que l'on rencontrait, soit une charpente de fer, soit une couverture de plomb, de cuivre ou de zinc, tandis que maintenant le métal prédomine de plus en plus ; on le met partout, et, ce qui est un point important, on le met en grandes superficies et en grandes masses : couverture de métal, charpentes de métal, poutres de métal, croisées de métal, colonnes de métal, et quelquefois peut-être murailles de métal. Alors les nuages orageux décomposent, par influence, des quantités d'électricité décuples ou centuples de celles qu'ils auraient décomposées sur les corps moins bons conducteurs, comme l'ardoise ou la brique, le bois, la pierre, le plâtre, le mortier et tous les anciens matériaux

de construction. Ce nouveau système réalise donc sur une immense échelle ce que l'on objectait d'abord aux paratonnerres : il attire la foudre.

Quand l'objection s'appliquait aux paratonnerres, elle n'avait qu'une apparence de vérité : car il est vrai que le paratonnerre attire la foudre, mais il est vrai aussi qu'obéissant aux lois qu'elle a reçues, elle lui arrive en général sans bruit, sans éclat, et toujours infailliblement domptée et docile, ayant perdu toute sa puissance originelle de destruction. Quand l'objection, au contraire, s'applique à ces amas de substances métalliques qui entrent dans nos constructions actuelles, elle n'est pas seulement spécieuse, elle est juste, profondément juste, fondée sur les lois les mieux établies ; ces constructions attirent, en effet, la foudre, et rendent ses coups plus désastreux.

Deux édifices, pareils pour la grandeur et la forme, étant situés sur le même sol et disposés de la même manière par rapport à un nuage orageux, l'un construit en pierre et bois d'après l'ancien système, l'autre en pièces métalliques d'après le nouveau, si les paratonnerres manquent, et que les conditions soient telles, que la foudre doive éclater, elle frappera toujours ce dernier et jamais le premier, celui-ci se trouvant protégé par son voisin, dont les fluides sont influencés plus vivement. Il arriverait là ce qui arrive quand on présente en même temps aux conducteurs d'une machine électrique, à la même distance et de la même manière, une boule de pierre ou de bois et une boule de métal : c'est toujours celle-ci qui reçoit l'étincelle dès que l'on approche assez près pour qu'elle éclate. Les paratonnerres sont donc d'autant plus indispensables que les édifices contiennent de plus grandes superficies et de plus grands volumes de substances métalliques.

Pour se faire une idée juste de toutes les causes qui concourent à l'explosion de la foudre, il ne faut pas considérer seulement les constructions, et, en général, tous les

objets qui s'élèvent au-dessus du sol; il faut tenir compte encore du sol lui-même et de toutes les substances qui le constituent depuis sa surface jusqu'à de grandes profondeurs dans les entrailles de la terre. Un sol aride, composé d'une couche mince de terre végétale, sous laquelle se trouvent d'épaisses formations de sables secs, de calcaire ou de granit, n'attire pas la foudre, parce qu'il n'est pas conducteur de l'électricité; s'il est exposé à ses coups, ce n'est qu'accidentellement après les pluies qui en ont imbibé la surface. Là, les bâtiments participent jusqu'à un certain point au privilége du sol, à moins qu'ils ne soient construits dans le nouveau système et qu'ils n'occupent une étendue assez considérable. Mais, sous ce sol aride et sec, y a-t-il, à plusieurs dizaines de mètres de profondeur, de grands gisements métalliques, de vastes cavernes, des nappes d'eau ou seulement des fontaines abondantes, les nuages orageux exercent leur action sur ces matières conductrices, la foudre est attirée, elle éclate en franchissant l'intervalle; la croûte sèche n'est pas un obstacle insurmontable, elle peut être percée, fouillée, fondue, à peu près comme l'est une couche de vernis par l'étincelle électrique. Alors, malheur aux constructions qui se trouvent sur son passage: fussent-elles de pierre où de bois, elles sont brisées comme le reste, à moins qu'elles n'aient à opposer pour défense un paratonnerre bien établi. Si ces couches humides ou métalliques se trouvent cachées à des profondeurs plus grandes, le danger de l'explosion diminue pour deux causes: d'une part, l'enveloppe qui les couvre devient plus difficile à traverser; d'une autre part, l'action des nuages s'affaiblit par l'augmentation de la distance. On peut citer en preuve les vallées étroites qui ont quelques centaines de mètres de profondeur: la foudre n'y pénètre jamais; elle peut frapper les crêtes des collines, mais il est sans exemple qu'elle soit descendue jusqu'aux habitations, aux arbres ou aux ruisseaux qui en occupent les parties basses. Ces faits

constants donnent en quelque sorte la mésure de l'accroissement de distance aux nuages qui est nécessaire pour être à l'abri du danger.

Il importe de bien remarquer que jamais la foudre ne s'élance sans savoir où elle va, que jamais elle ne frappe au hasard : son point de départ et son point d'arrivée, qu'ils soient simples ou multiples, se trouvent marqués d'abord par un rapport de tension électrique, et au moment de l'explosion, le sillon de feu qui les unit, allant à la fois de l'un à l'autre, commence en même temps par ses deux extrémités. Les herbes, les buissons, les arbres même sont des objets trop petits pour la foudre, ils ne peuvent pas être son but; s'ils sont frappés, c'est parce qu'ils se trouvent sur son chemin, c'est parce qu'il y a au-dessous d'eux des masses conductrices plus étendues qui sont le but caché d'attraction, qui reçoivent au large l'influence et déterminent l'explosion.

Ainsi les lieux les plus exposés sont les lieux qui, étant les plus rapprochés des nuages, sont en même temps découverts, humides et bons conducteurs; les arbres élevés sur les sommets des côteaux sont soumis à la première condition, les vaisseaux au milieu de la mer sont soumis à la seconde, et il se peut trouver à une hauteur moyenne des localités qui tiennent assez de l'une et de l'autre pour recevoir à la fois les coups les plus fréquents et les plus terribles; car le coup d'un même nuage orageux peut être fort ou faible, suivant l'étendue grande on petite du corps conducteur qui le fait éclater.

Nous citerons ici quelques faits qui nous paraissent propres à faire mieux comprendre ces principes généraux, et en même temps à justifier les modifications que nous avons à proposer dans la construction du paratonnerre.

Le 19 avril 1827, le paquebot *le New-York,* de 520 tonneaux, venant de New-York à Liverpool, reçut deux coups de foudre; il était alors par 38 degrés de latitude nord et

63 degrés de longitude occidentale, par conséquent à 600 kilomètres des terres les plus voisines.

Au premier coup, n'ayant point de paratonnerre, il eut à éprouver de graves dégâts, comme on en peut juger par ce seul fait bien digne de remarque : un tuyau de plomb, communiquant du cabinet de toilette à la mer, fut mis en fusion; il avait cependant *huit centimètres* de diamètre et *treize millimètres* d'épaisseur.

Au deuxième coup le paratonnerre était établi; il se composait d'une baguette de fer conique ayant $1^{m},20$ de longueur, 11 millimètres de diamètre à la base, et d'une chaîne d'arpenteur longue d'environ 40 mètres, établissant la communication entre la mer et le pied du paratonnerre. Cette chaîne était faite avec du fil de fer de 6 millimètres de diamètre; les chaînons avaient 45 centimètres de longueur, terminés en boucles; aux deux bouts ils étaient réunis par des anneaux ronds.

A l'instant de l'explosion, tout le bâtiment fut éclairé d'une vive lumière; en même temps la chaîne était dispersée de toutes parts, en fragments brûlants ou en globules enflammés; le paratonnerre lui-même était fondu sur une longueur de 30 centimètres à partir de la pointe, la fusion s'arrêtant au diamètre de 6 millimètres. Ces globules de fer en combustion, gros comme des balles, mettaient le feu sur le pont en cinquante endroits, malgré une couche de grêle qui le couvrait, malgré la pluie qui tombait à flots. Le reste du paratonnerre était en place, avec un bout de chaînon de 8 centimètres, et le plus gros fragment de la chaîne retrouvé sur le pont n'avait pas 1 mètre de longueur, il portait des boursouflures qui accusaient l'action du feu.

A ce premier fait nous en joindrons un second plus récent; nous l'empruntons encore aux événements de la mer, parce qu'en général ils sont décrits à l'instant même, et avec précision, par des hommes qui ont l'habitude d'ob-

server. Celui-ci est extrait de la Relation que M. le Ministre de la Marine a adressée dernièrement à l'Académie des Sciences.

Le 13 juin 1854, dans la baie de Baltchick, à 7 heures du soir, le tonnerre est tombé sur le vaisseau à deux ponts *le Jupiter*, faisant partie de l'escadre de la mer Noire.

Les chaînes des paratonnerres étaient en place; celle du grand mât, qui a reçu le coup, plongeait dans la mer de 2 mètres, portant à son extrémité un boulet de 24 kilogrammes.

Au moment de l'explosion on a vu une vive lumière; l'intensité du bruit et les tourbillons de fumée on fait supposer d'abord que c'était un coup de canon parti de l'une des batteries, mais l'erreur n'a duré qu'un instant; la chaîne du paratonnerre avait disparu, on en voyait partout les débris; le gaillard d'arrière, la dunette, le porte-hauban en étaient couverts; plusieurs hommes de l'équipage en avaient reçu dans leurs vêtements, trois d'entre eux en étaient légèrement blessés.

Cette chaîne, d'environ 70 mètres de longueur, qui descendait du pied du paratonnerre jusqu'à la mer, en suivant d'abord la flèche de cacatois, puis en passant dans de larges anneaux de cuivre le long d'un galhauban de perroquet, n'était autre chose qu'un câble à trois torons, formé en tout d'une soixantaine de fils de laiton; chacun pouvait avoir d'un demi à deux tiers de millimètre d'épaisseur.

La foudre en avait fait des milliers de morceaux plus petits que des épingles; cependant, au milieu de cet amas de fragments épars, on trouvait encore, çà et là, quelques bouts du câble lui-même; ceux-ci avaient tout au plus quelques décimètres de longueur; on voyait à leur surface ces couleurs violettes que le feu donne au métal, et, en effet, les premiers qu'on a touchés étaient encore brûlants.

Ces deux exemples suffisent pour faire connaître que, dans quelques circonstances, un paratonnerre peut être

foudroyé; mais ils font connaître aussi que, même dans ce cas, le paratonnerre n'est pas absolument inutile, puisqu'il reçoit la décharge, puisqu'il la dirige encore, et, par là, détourne les coups qui en tombant à côté de lui auraient fait beaucoup plus de mal.

En définitive, *le Jupiter* n'a eu aucune avarie, tandis que, non loin de lui, d'après la même relation, un vaisseau turc, qui avait aussi un paratonnerre, mais dont la chaîne n'était pas à l'eau, ayant reçu pareillement un coup de foudre pendant le même orage, a eu dans son flanc, un peu au-dessus du cuivre et près de la flottaison, un trou de plus de 30 centimètres de profondeur, et tel à peu près qu'aurait pu le faire un boulet de canon.

Cependant un paratonnerre, au lieu d'inspirer la confiance, ferait naître des craintes trop légitimes si, lorsqu'il est bien établi et en bon état, il y avait la moindre probabilité qu'il pût être ainsi frappé, rompu en pièces brûlantes, et lancé au loin comme une mitraille ou comme une pluie de feu.

La question est donc de savoir si de tels accidents sont inévitables, s'ils tiennent essentiellement à la nature des choses, ou s'ils dépendent seulement de quelques vices de construction particuliers aux appareils dont un seul éclat de tonnerre fait tant de débris.

Or les faits que nous venons de rapporter, et tous les autres faits plus ou moins analogues que l'on pourrait trouver dans l'histoire de la foudre et de ses phénomènes, si souvent extraordinaires, ne laissent aucun doute sur ce point : tous les paratonnerres qu'elle a détruits étaient de mauvais appareils, insuffisants, mal construits, non conformes aux principes que la théorie a pu déduire de l'expérience. Ce n'est pas que le paratonnerre soit fait pour n'être jamais foudroyé; au contraire, il est fait pour l'être souvent, mais pour l'être à sa manière, et pour résister toujours, même aux coups les plus violents.

Examinons, en effet, les appareils du *New-York* et du *Jupiter*.

Le paratonnerre du *New-York* avait plusieurs vices de construction : sa tige était trop mince et trop effilée ; son conducteur était d'une section beaucoup trop petite ; de plus, la forme de chaîne n'est jamais admissible, elle doit être exclue très-sévèrement de tout emploi de cette nature. En voici les raisons : les anneaux ne se touchent qu'imparfaitement à cause des altérations du métal et des souillures diverses qui s'y attachent ; et, en admettant même que les surfaces des points de contact soient bien nettes et métalliques, il arrive toujours qu'elles sont trop étroites, et qu'une faible décharge, resserrée sur ces points, suffit pour y mettre le fer en fusion et en combustion.

La nature de ces défauts indique la nature du remède ; seulement on pourrait craindre qu'il ne fallût porter la section des tiges et celle des conducteurs à de telles dimensions, que l'établissement d'un bon paratonnerre ne fût une chose très-difficile et à peu près impraticable dans un grand nombre de cas. Ces craintes sembleraient même justifiées par la première décharge électrique qui tomba sur *le New-York*, puisqu'elle fut capable d'y fondre un tuyau de plomb qui avait une section métallique de près de 30 centimètres carrés. Mais ce fait ne prouve rien autre chose que ce qui était déjà parfaitement prouvé par les expériences de laboratoire, savoir : que le plomb est le plus mauvais métal que l'on puisse employer comme conducteur de paratonnerre, parce qu'il est trop fusible et trop mauvais conducteur de l'électricité. Ces mêmes expériences indiquent qu'il faut, au contraire, choisir le fer et le cuivre rouge : alors on arrive à des dimensions éminemment praticables et à des prix de revient qui n'ont rien d'exorbitant. Il n'y a pas d'exemples qui montrent que la foudre ait jamais été capable de mettre en fusion des tringles de fer de 2 centimètres de diamètre ou de 3 centimètres carrés

de section ; et, bien que le cuivre rouge soit beaucoup plus fusible que le fer, il peut être employé en dimensions encore plus réduites, parce qu'il est, avec l'or, l'argent et le palladium, parmi les meilleurs conducteurs des fluides électriques.

Le paratonnerre du *Jupiter*, quoique mieux établi que le précédent, avait aussi un vice radical de construction. Nous ne dirons rien de la tige, faute de détails suffisants sur les modifications que la décharge a pu y introduire, on se borne à dire qu'elle a été tordue ; nous ne parlerons que du câble de fil de laiton qui formait le conducteur. Nous avons dit quels phénomènes singuliers de brisement et de projection il a présentés ; on peut se rendre compte de ces effets de la manière suivante : on peut croire d'abord qu'il avait simplement une section trop petite, et qu'il a été dispersé par cette cause à peu près comme la chaîne du *New-York ;* car il a été bien démontré par Van-Marum, en 1787, que le laiton jouit particulièrement de la propriété d'être brisé en mille pièces par une décharge électrique. Cependant les nombreux fragments du câble qui nous sont parvenus, et que nous avons pu examiner sous tous les aspects, ne portent que quelques traces de fusion ; de plus, il arrive qu'aucune de ces traces ne s'étend à l'épaisseur entière du câble, toutes sont limitées à un groupe de quelques-uns des soixante fils qui le constituent. Cette circonstance nous semble démontrer que la décharge ne s'est pas propagée également par tous les fils, que ceux qu'elle a suivis, étant insuffisants pour la transmettre, ont dû être les uns fondus, les autres brisés ou volatilisés avec cette vive explosion qui accompagne toujours les volatilisations électriques. De là cette rupture du câble et cette projection en fragments de quelques décimètres de longueur qui, brûlants à la main, n'étaient pas cependant chauffés au point d'enflammer le bois et les autres corps combustibles.

Cette explication toutefois soulève une question singu-

lière, la question de savoir si, dans un câble de fils pareils, commis et tordus ensemble, la foudre peut en effet choisir quelques fils de préférence au reste, surtout quand leur entière réunion est à peine suffisante pour lui donner un libre passage. Nous n'hésitons pas à répondre affirmativement, du moins sous certaines conditions. Sans doute, si aux deux extrémités du câble, sur une longueur d'environ 1 décimètre, les fils, d'abord étamés séparément, étaient ensuite soudés ensemble pour former en quelque sorte un cylindre métallique, jamais il n'arriverait que l'électricité naturelle ou artificielle, ayant à circuler dans la longueur entière du câble, montrât quelque préférence pour l'un ou pour l'autre de ces fils pareils : devenus solidaires, ils subiraient la même loi, ils résisteraient ensemble, ils seraient fondus, volatilisés ensemble. Mais si cette condition n'est pas remplie, si aux deux extrémités, ou plus généralement aux deux points de jonction avec les autres conducteurs, les fils se trouvent isolés entre eux par des couches de poussière ou d'oxyde, si, de plus, le câble ne touche ces conducteurs que par ses fils superficiels, alors les choses se passent tout autrement : les fils ne sont plus ni égaux ni solidaires, l'électricité choisit ou plutôt elle prend ceux qui sont en contact avec les conducteurs, et que la torsion du câble amène tantôt à la surface, tantôt au centre du faisceau; ces fils, réduits en petit nombre, deviennent incapables de supporter l'effort, et le câble entier, brisé par l'explosion, présente infailliblement tous les phénomènes qui se sont produits à bord du *Jupiter*, et qui ont été si bien décrits par le commandant M. Lugeol.

Ces imperfections graves que nous venons de signaler dans deux paratonnerres foudroyés, bien qu'elles soient différentes à quelques égards, remontent cependant à la même origine et dépendent de la même cause : l'*insuffisance de section*. Dans le premier, cette insuffisance est apparente et en quelque sorte constitutive : un fil de fer de

6 millimètres d'épaisseur ne présente qu'une section neuf ou dix fois trop petite; dans le second, cette insuffisance est plutôt cachée et accidentelle, parce qu'elle résulte de jonctions mal faites. C'est sur ce dernier point que nous devons surtout appeler l'attention.

Les deux règles les plus fondamentales de la construction du paratonnerre et de ses conducteurs sont :

1°. Qu'ils aient partout une section suffisante;

2°. Qu'ils soient continus et sans lacune depuis la pointe de la tige jusqu'au réservoir commun.

Mais il faut bien expliquer ce que doit être cette continuité, car on peut, à la rigueur, l'entendre de deux manières : on peut admettre que deux pièces de métal qui se touchent forment un ensemble assez continu pour l'électricité; on peut admettre, au contraire, que le plus souvent ce simple contact est l'équivalent d'une lacune, à cause de l'oxydation qui se produit avec le temps et des corps étrangers qui se déposent entre les surfaces.

L'Instruction de 1823, sans avoir adopté la première opinion, nous paraît n'avoir pas assez recommandé la seconde, qui, à notre avis, doit être exclusivement mise en pratique dans tout ce qui appartient aux paratonnerres.

Nous ne nierons pas, sans doute, qu'en multipliant les précautions et les soins, on ne puisse parvenir à joindre et à boulonner deux pièces de fer ou de cuivre assez étroitement pour qu'elles offrent au fluide électrique un assemblage véritablement continu; mais quand les joints doivent se multiplier, nous craignons quelques négligences des ouvriers, et par-dessus tout nous craignons les altérations chimiques des surfaces, les dépôts des diverses matières étrangères, enfin les dislocations mécaniques qui se produisent aussi avec le temps et par des secousses répétées. En conséquence, nous regardons comme indispensables les deux règles pratiques suivantes :

Première règle. — Réduire autant que possible le nom-

bre des joints sur la longueur entière du paratonnerre, depuis la pointe jusqu'au réservoir commun.

Deuxième règle. — Faire au moyen de la soudure à l'étain tous ceux de ces joints qu'il est nécessaire de faire sur place, soit à cause de la forme, soit à cause de la longueur des pièces.

Ces soudures à l'étain, qui devront toujours se faire sur des surfaces ayant au moins 10 centimètres carrés, seront en outre consolidées par des vis, des boulons ou des manchons.

Ces précautions nous semblent commandées par la prudence, surtout pour les édifices où il entre beaucoup de métal, pour ceux qui sont placés sur un vaste sol bon conducteur, enfin pour les bâtiments de mer; parce que ce sont là, comme nous l'avons dit, les conditions qui donnent, pour un même nuage orageux, les flux électriques les plus considérables.

Troisième règle. — Une troisième règle, à laquelle nous attachons aussi de l'importance, est de ne pas amincir autant qu'on le fait, en général, le sommet de la tige du paratonnerre. A notre avis, l'extrémité supérieure du fer ne doit pas avoir moins de 3 centimètres carrés de section, par conséquent 2 centimètres de diamètre; on y fera à la lime et dans l'axe un cylindre ayant 1 centimètre de diamètre et 1 centimètre de hauteur, qui sera ensuite taraudé; sur cette vis saillante on adaptera un cône de platine de 2 centimètres de diamètre à la base et d'une hauteur double, c'est-à-dire de 4 centimètres; l'angle d'ouverture à la pointe aiguë étant ainsi de 28 à 30 degrés; ce cône de platine, d'abord plein, sera creusé et taraudé pour faire écrou sur la vis, ensuite il sera soigneusement soudé au fer, à la soudure forte, pour composer avec lui un tout continu et sans vides.

Indiquons les raisons de ce changement.

Quelque grand que soit un nuage orageux, quelque con-

sidérable que puisse être son intensité électrique, il est certain que, s'il était assez loin du paratonnerre et que s'il s'en approchait assez lentement, il n'y aurait aucune explosion de la foudre : le paratonnerre exercerait d'une manière efficace son *action préventive;* sans neutraliser complétement la puissance électrique du nuage, il la réduirait dans une énorme proportion; et, dans ce cas, il ne protégerait pas seulement un cercle restreint autour de lui, il aurait de plus protégé par anticipation, dans une certaine mesure, tous les objets au-dessus desquels ce nuage doit passer dans sa course ultérieure. C'est pour augmenter encore cette action préventive si remarquable que nous donnons au paratonnerre, dans toute sa longueur, cette continuité métallique absolue qui la favorise à un haut degré. La pointe aiguë, d'un angle de 30 degrés, que nous substituons à la pointe aiguë et beaucoup plus effilée dont on se sert généralement, n'empêche pas cette action, bien qu'elle soit moins propre à la favoriser quand les distances sont petites et les intensités faibles ; mais elle a une incontestable supériorité par la résistance incomparablement plus grande qu'elle oppose à la fusion, résistance que nous jugeons nécessaire.

En effet, il faut bien se poser cette question : Un bon paratonnerre peut-il être foudroyé, à la manière d'un mauvais paratonnerre, à la manière des autres objets terrestres, c'est-à-dire par un éclair, par une explosion soudaine? Or, à cette question nous ne trouvons dans les faits jusqu'à présent connus rien qui nous autorise à faire une réponse négative absolue. Nous dirons seulement que ce phénomène, s'il se produit, ne peut se produire que sous la condition qu'une force électrique considérable se développe subitement dans le voisinage du paratonnerre. C'est là tout ce que nous pouvons déduire aujourd'hui des lois encore imparfaitement connues de l'électricité atmosphérique; et il n'est pas impossible que cette condition se trouve quelque-

fois remplie, soit par les actions multiples et diverses qui s'exercent entre des nuages différents, soit par des condensations rapides, analogues à celles qui donnent tout à coup des masses d'eau ou de grêle, soit enfin par d'autres causes dont notre ignorance actuelle ne nous permet pas d'apercevoir l'origine.

Ce phénomène, nous n'en doutons pas, sera très-rare et, si l'on veut, tout à fait exceptionnel; mais il suffit qu'il ne soit pas impossible pour que nous en tirions cette conséquence pratique : qu'il est indispensable de constituer le paratonnerre, non-seulement pour qu'il ne soit pas détruit par la foudre, mais encore pour qu'il n'en puisse éprouver aucun dommage capable d'affaiblir sa puissance protectrice.

La pointe mince et effilée ne remplit pas cette condition; car il ne faut pas un coup de foudre bien vif pour qu'elle soit émoussée, ou même pour que la tige qui la porte soit ramollie à un tel point, que, par son poids, elle se courbe en forme de crosse, et s'il arrive que le coup soit violent, la pointe et une longueur plus ou moins considérable de la tige tombent en globules enflammés. Après de tels accidents, si le conducteur lui-même n'a reçu aucune atteinte, il est vrai que le paratonnerre n'est pas précisément hors de service, mais il est certain aussi qu'il a perdu tout l'avantage que l'on avait recherché en lui donnant une pointe à angle très-aigu. Un appareil ainsi dégradé reste encore très-propre à recevoir d'autres coups de foudre et à protéger autour de lui dans un certain rayon, mais il est devenu impropre à exercer aucune action préventive, puisque le sommet de la tige n'est plus qu'une masse informe recouverte d'une couche épaisse d'oxyde.

Dans ses deux états il représente les deux opinions extrêmes qui, à diverses époques, ont été émises sur les paratonnerres; avant le coup de foudre il représente l'opinion de ceux qui demandent exclusivement au paratonnerre une

action préventive; après le coup de foudre, il représente l'opinion de ceux qui, ne comptant pour rien l'action préventive, demandent seulement que le paratonnerre puisse être foudroyé sans dommage. Nous ne prétendons pas donner satisfaction à tout le monde, mais nous avons la ferme confiance qu'il est possible de constituer un paratonnerre qui résiste parfaitement aux plus violents coups de foudre et qui possède, après comme avant, une action préventive très-efficace.

Tel est le but des trois règles pratiques que nous venons de donner.

Pour le surplus, nous renvoyons à l'Instruction de 1823, car il n'est venu à notre connaissance aucun fait qui conduise à modifier les règles générales qu'elle propose :

1°. Pour la section des conducteurs, qu'elle fixe à $2^{cq},25$ (2 centimètres carrés et un quart), c'est-à-dire à 15 millimètres de côté pour le fer carré et 17 millimètres de diamètre pour le fer rond;

2°. Pour la manière d'établir les conducteurs sur les couvertures des divers édifices;

3°. Pour la manière de les mettre en communication avec le réservoir commun.

Après avoir examiné tout ce qui appartient à la construction et à la pose du paratonnerre, le sujet qui nous occupe n'est pas épuisé; il reste encore une question importante et difficile à résoudre : c'est la question de savoir à quel point il faut multiplier les paratonnerres, ou, en d'autres termes, quel est le *cercle de protection* qu'il est permis d'attribuer à un paratonnerre bien établi.

Quelques anciennes observations paraissent avoir constaté des coups de foudre sur des parties de bâtiments qui se trouvaient à une distance de la tige égale à trois ou quatre fois sa hauteur au-dessus de leur niveau. En conséquence, à la fin du siècle dernier, c'était une opinion généralement re-

çue que le cercle de protection du paratonnerre n'avait pour rayon que deux fois la hauteur de la tige. L'Instruction de 1823 ayant trouvé cette pratique établie, a cru devoir l'adopter. Cependant elle y apporte quelques restrictions : par exemple, en ce qui regarde les paratonnerres des clochers, elle admet, s'ils s'élèvent de 30 mètres au-dessus du comble des églises, que, pour ces combles, le rayon du cercle de protection se réduit à 30 mètres, au lieu de 60.

Il importe de rappeler que ces règles, bien qu'elles soient appliquées depuis longtemps, reposent sur des bases où il entre beaucoup d'arbitraire; et, si nous faisons cette remarque, ce n'est pas pour les condamner, mais seulement pour empêcher qu'on ne leur attribue une valeur qu'elles sont loin d'avoir. Ne suffirait-il pas, en effet, que, d'époque en époque, elles fussent ainsi admises traditionnellement et de confiance pour que l'on se crût dispensé de les soumettre à quelque contrôle, pour que l'on négligeât de faire sur ce point les observations qui pourraient se présenter et qui fourniraient à la science des documents qui lui manquent presque complétement?

Ce n'est qu'avec ces réserves et faute de données assez nombreuses et assez certaines que nous admettons ces règles reçues sur la grandeur du cercle qu'un paratonnerre protége autour de lui. Nous ajouterons de plus, pour ceux qui pourront observer des faits qui s'y rapportent, qu'elles ne peuvent pas être générales et absolues; qu'elles dépendent d'une foule de circonstances, et particulièrement des matériaux qui entrent dans les constructions. Nous croyons, par exemple, que le rayon du cercle de protection ne peut pas être aussi grand pour un édifice dont les couvertures ou les combles sont en métal que pour un édifice qui n'aurait, dans ses parties supérieures, que du bois, de la tuile ou de l'ardoise. En effet, dans ce dernier cas, la portion active du nuage orageux, quoique notablement plus éloignée du paratonnerre que de la couverture, exerce cependant sur le

paratonnerre une action plus vive; tandis que, dans le premier cas, ces deux actions doivent être à peu près égales pour une distance égale.

En terminant ici le développement de ces principes généraux, nous profiterons de l'occasion qui nous est offerte pour appeler de nouveau l'attention sur tout ce qui se rattache aux effets de la foudre et sur la nécessité de les bien observer. Chaque fois que le tonnerre tombe, près ou loin des paratonnerres, près ou loin des habitations, dans les plaines ou sur les montagnes, il est presque certain qu'il y a des observations importantes à faire sur les phénomènes qui se manifestent. On connaît, il est vrai, un grand nombre, malheureusement un trop grand nombre d'exemples de personnes tuées ou de maisons incendiées; on connaît aussi des exemples très-divers de métaux fondus, de charpentes brisées, de pierres ou même de murailles transportées au loin, enfin beaucoup d'autres effets analogues; mais ce qui manque en général, ce sont des mesures précises relatives aux distances, aux dimensions, aux positions des objets, soit des objets atteints, soit de ceux qui ne le sont pas : car il faut connaître aussi bien ce que le tonnerre épargne que ce qu'il frappe. C'est à tous les observateurs, et particulièrement aux officiers de la marine, de l'artillerie et du génie, aux professeurs, aux ingénieurs, aux architectes, qu'il appartient de bien constater ces phénomènes au moment même où ils se produisent, et de les bien décrire, au profit de la science comme au profit de l'économie publique. De telles descriptions, quand elles se rapportent à un coup de foudre, doivent, autant que possible, indiquer les traces de la foudre à son point le plus haut et à son point le plus bas; ensuite, par des sections horizontales bien repérées et assez multipliées, faire connaître les positions relatives de tous les objets dans un cercle assez étendu autour de ceux qui portent la marque de son passage.

L'Académie des Sciences recevra toujours des travaux de cette espèce avec un véritable intérêt.

Note spéciale pour les bâtiments de mer.

Le cuivre rouge a une grande supériorité sur le fer et le laiton dont on fait usage trop souvent pour composer le câble qui forme le conducteur du paratonnerre; il est moins altérable sous l'influence des agents atmosphériques, et surtout il peut être employé avec une section trois fois plus petite. Nous conseillons donc exclusivement les câbles de cuivre rouge; ils devront avoir 1 centimètre carré de section métallique : ainsi leur poids sera d'environ 900 grammes par mètre courant ou 90 kilogrammes les 100 mètres; les fils auront de 1 millimètre à $1^{mm},5$ de diamètre; ils pourront être cordés à trois torons, comme à l'ordinaire.

Le paratonnerre peut n'avoir que quelques décimètres de longueur, y compris sa pointe, composée comme nous l'avons dit. Sa jonction avec le câble sera faite dans l'atelier, à la soudure à l'étain; pour cela on pourra, par exemple, ménager dans la tige un trou convenable, y passer le câble et ramener le bout de 3 à 4 décimètres de longueur pour le corder et l'arrêter avec le reste; ensuite le trou sera rempli d'une soudure qui imprègne tous les fils et qui forme aux points d'entrée et de sortie du câble une sorte de large hémisphère.

Avec cette disposition la tige du paratonnerre ne peut plus se visser elle-même au sommet de la flèche qui la reçoit, il faudra donc lui donner une forme qui permette de la boulonner solidement avec son support.

A son extrémité inférieure le câble sera ajusté d'une manière analogue dans une pièce de cuivre de forme convenable, et il faudra nécessairement que cette pièce de cuivre soit mise elle-même en permanente communication avec le doublage du navire.

La précaution dont on use quelquefois d'isoler la chaîne du porte-hauban est inutile ; et l'habitude de jeter la chaîne à la mer au moment de l'orage est dangereuse : 1° en ce qu'il est possible que l'on oublie de le faire ; 2° en ce que souvent il ne suffit pas que la chaîne communique à l'eau de la mer par 2 ou 3 décimètres carrés de surface.

Note spéciale pour le Palais de l'Exposition.

Les constructions du Palais de l'Exposition couvrent un rectangle de 100 mètres de largeur sur 250 mètres de longueur, sans compter les pavillons qui se trouvent en dehors et sur les quatre faces. La galerie centrale a 25 mètres de largeur, et la galerie rectangulaire qui lui est contiguë et qui l'enveloppe de toutes parts, seulement 28 mètres. Les fermes de cette grande charpente de fer sont à 8 mètres l'une de l'autre, elles sont reliées entre elles par des pannes en forme de cornières, par des moises et des entretoises ; et ce vaste ensemble est supporté par plusieurs centaines de colonnes de fonte, indépendamment du mur extérieur.

Le système de construction ne permet pas que les paratonnerres aient plus de 6 à 7 mètres de hauteur, et qu'ils soient posés ailleurs que sur les sommets des fermes. En conséquence on les établira de trois en trois fermes, c'est-à-dire à 24 mètres l'un de l'autre. Ainsi, la galerie rectangulaire aura trente paratonnerres, la galerie centrale neuf ou dix ; quant aux pavillons, ils en recevront plus ou moins, suivant leur étendue et leur position.

Un grand conducteur commun sera établi dans toute la longueur du chéneau qui fait le tour de la galerie centrale, ayant ainsi 500 mètres de développement ; il sera formé avec du fer portant 8 à 9 centimètres carrés de section, et métalliquement continu. Chaque paratonnerre sera muni d'un conducteur particulier qui viendra se souder au con-

ducteur commun. Enfin le conducteur commun lui-même sera mis en communication avec le sol au moyen de quatre puits, au moins, qui seront creusés vers les quatre angles du rectangle ou vers les milieux des côtés, et qui devront être assez profonds pour avoir toujours 1 mètre d'eau. Il importe que ces puits soient éloignés les uns des autres; il importe pareillement que les conducteurs qui viennent y perdre la foudre se trouvent en contact avec le liquide par de grandes surfaces, soit qu'on les y ramifie de diverses manières, soit que l'on y soude des feuilles larges et épaisses de tôle étamée, de zinc ou de cuivre.

Les paratonnerres des pavillons seront de même reliés au conducteur commun, ou au plus voisin de ses embranchements qui se dirigent vers les puits.

On doit remarquer qu'il se trouve environ 40 mètres de distance entre les pieds des paratonnerres correspondants de la galerie centrale et de la galerie rectangulaire, tandis que, d'après les règles reçues par rapport au cercle de protection, les paratonnerres de 7 mètres ne comporteraient qu'une distance de 28 mètres. Mais ces conditions sont imposées par la nature de la construction, qui ne permet, comme nous l'avons dit, de placer des paratonnerres qu'au sommet des fermes; au reste, il nous paraît que cet excès de distance ne peut pas avoir grand péril, puisqu'à partir du pied des paratonnerres la couverture ayant la forme d'un cylindre horizontal à base circulaire, va en s'abaissant rapidement.

Le Rapport est mis aux voix et adopté.

NOTE SPÉCIALE POUR LES NOUVELLES CONSTRUCTIONS DU LOUVRE (1);

Commission composée de MM. Becquerel, Babinet, Duhamel, Despretz, Cagniard de Latour, Regnault, de Senarmont, Pouillet rapporteur.

M. le Ministre de l'Instruction publique et des Cultes a écrit à l'Académie pour lui demander des Instructions relativement aux paratonnerres qui doivent protéger contre la foudre les nouvelles constructions du Louvre; la Commission chargée de faire un Rapport à ce sujet vient présenter son travail à l'approbation de l'Académie.

Le Louvre est, en France, le premier monument public sur lequel on ait élevé des paratonnerres : un Membre de l'ancienne Académie des Sciences, Le Roy, avait depuis longtemps sollicité cette mesure, qui fut enfin adoptée en 1782. Dans le cours des années suivantes, le Gouvernement se décidait à tenter de plus larges essais : en 1783, le Ministre de la Guerre consultait l'Académie des Sciences sur les moyens de garantir les magasins à poudre de Marseille, et la Commission chargée de rédiger cette première Instruction fut composée de Franklin, de Laplace, Coulomb, Le Roy et l'abbé Rochon; en 1784, le Ministre de la Marine donnait au même académicien Le Roy une mission dans les ports de l'Océan, Brest, Lorient et Rochefort, pour qu'il y fît élever des paratonnerres tant sur les principaux établissements de la marine que sur les vaisseaux et les frégates qui se trouveraient en rade. Tels furent les débuts, un peu tardifs, de l'Administration dans cette voie nouvelle où elle avait été devancée par la plupart des États de l'Eu-

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XL, page 405; séance du 9 février 1855.

... remarquable, que trente ans
..., a France avait précédé toutes les
... celles de l'Amérique, dans les expé-
... fut démontrée de la manière la plus
... éclatante la vérité des conjectures de
... nature de la foudre.

... comme nous venons de le dire, les paraton-
... ouvre furent le premier signe auquel on put re-
... que l'autorité supérieure prenait confiance dans
... leur installation, dirigée par Le Roy, se
... à tous égards conforme à celle que recommandait
... suivante la Commission académique dont Franklin
... partie. C'est ainsi que les palais du Louvre et des
... et ensuite leurs annexes ont été successivement
... contre la foudre, sans qu'il fût nécessaire d'appor-
... au type primitif de 1782 aucune modification considé-
... rable.

Les nouvelles constructions du Louvre, qui se poursuivent si rapidement et qui sont destinées à compléter dans un vaste ensemble la réunion des trois palais, se composent de deux parties, l'une à droite, l'autre à gauche pour un observateur allant du Louvre vers le grand axe de l'Arc de Triomphe, des Tuileries et de l'Étoile. Ces deux parties restent séparées entre elles par un espace de 130 mètres, presque égal à la largeur de la cour du Louvre; car elles sont presque les prolongements extérieurs des deux côtés perpendiculaires à la colonnade, prolongements qui atteignent une longueur de 220 mètres et qui se font face l'un à l'autre; à leur extrémité, ils se replient à peu près à angle droit pour venir se rattacher l'un à la galerie de Rivoli continuée, l'autre à la galerie achevée du bord de l'eau. Ces retours forment ainsi deux nouvelles façades, de 65 mètres chacune, opposées aux Tuileries : la première, vis-à-vis l'angle du pavillon de ..., à la distance de 242 mètres; la deuxième, vis-à-vis

l'angle du pavillon de Flore, à la distance de 266 mètres. La grande ligne de gauche dont nous venons de parler prend naissance au vieux Louvre : ainsi, à son point de départ même, et par cet antique monument, elle se trouve rattachée à la galerie du bord de l'eau; de plus, elle s'y trouve rattachée encore par deux autres galeries transversales, l'une très-voisine du vieux Louvre, l'autre coupant à peu près en deux parties égales l'intervalle qui reste jusqu'au revers de la nouvelle façade opposée au pavillon de Flore. La grande ligne de droite de 220 mètres est reliée d'une manière analogue à la continuation de la galerie de Rivoli.

Pour se faire une juste idée de l'étendue de ces constructions nouvelles, on peut concevoir que les diverses parties qui les constituent soient détachées avec leurs longueurs individuelles, puis après transportées bout à bout à la suite l'une de l'autre. Alors on trouve qu'elles formeraient une longueur de 920 à 930 mètres; ce n'est pas tout à fait 1 kilomètre, ce qui serait juste trois fois la longueur totale du palais des Tuileries.

Tel est l'ensemble qu'il s'agit de protéger contre la foudre.

Un élément nouveau, qui devait surtout appeler notre attention, est l'emploi presque exclusif du fer, soit pour les charpentes supérieures, soit pour les poutres et les solives de tous les planchers; car les couvertures sont analogues aux anciennes, seulement le zinc y remplace le plomb dans les faîtages et les chéneaux.

Après avoir pris connaissance de l'état des choses, la Commission adopte, d'une manière générale, les anciennes dispositions des paratonnerres du Louvre et des Tuileries, pour ce qui est de la hauteur des tiges, de leur espacement et de la section des conducteurs; mais, pour ce qui se rapporte à la forme des pointes et à la continuité métallique des conducteurs, la Commission confirme les prescriptions qui se trouvent indiquées dans le Supplément approuvé par l'Académie dans sa séance du 18 décembre dernier.

Quant à la communication des conducteurs avec le réservoir commun, nous la recommandons de nouveau, avec tous nos prédécesseurs, comme une condition absolue qu'il faut remplir à tout prix. Nous ajouterons même sur ce point deux observations qui nous semblent nécessaires.

Premièrement, dans les plus anciennes Instructions sur les paratonnerres, il est dit que les conducteurs doivent communiquer avec les eaux d'une rivière, d'un étang, d'un puits, ou du moins avec la terre humide. Cette règle, très-exacte en elle-même, devient souvent fausse dans les applications que l'on en fait. Quelquefois on s'imagine que le *feu du ciel* s'éteint avec de l'eau de la même manière que le feu d'un incendie, et, si l'eau est rare, on se tire d'affaire en l'enfermant dans une citerne bien étanche pour y plonger les conducteurs, croyant ainsi avoir largement satisfait aux règles de la science. C'est là une erreur des plus dangereuses : le conducteur doit communiquer avec le réservoir commun, c'est-à-dire avec de vastes nappes d'eau ayant une étendue beaucoup plus grande que celle des nuages orageux; l'eau deviendrait elle-même foudroyante, si elle n'avait pas une étendue suffisante. D'autres fois, dans les localités où les puits sont possibles, mais coûteux, on profite de l'alternative laissée par les Instructions : au lieu de faire un puits, on met les conducteurs en communication avec la terre humide; mais l'on ne s'inquiète pas de savoir si cette terre conserve une humidité suffisante aux temps des grandes sécheresses, quand les orages sont le plus à craindre; on ne s'inquiète pas non plus de savoir si cette couche humide est assez vaste pour ne laisser place à aucun danger. Nous signalons surtout cette seconde erreur, parce qu'elle nous paraît être plus commune encore que la première. Considérant d'ailleurs qu'il est fort difficile de reconnaître si une terre humide satisfait à toutes les conditions de sécurité, nous n'hésitons pas à dire qu'il ne faut jamais recourir à ce mode de communication avec le réservoir

commun; nous recommandons, à défaut de rivières ou de vastes étangs, de mettre toujours les conducteurs des paratonnerres en communication par de larges surfaces avec des nappes d'eau souterraines intarissables. Ce mode exclusif présente aujourd'hui d'autant moins d'inconvénients, que les pratiques du sondage sont devenues faciles et peu dispendieuses.

Secondement, dans certaines circonstances, et surtout quand les nappes d'eau sont à une profondeur un peu considérable au-dessous du sol, nous regardons comme nécessaire d'employer un *conducteur à deux branches :* la *branche principale,* qui descend à la nappe souterraine, et la *branche secondaire,* qui, en partant de celle-ci rez terre, est mise en communication avec la surface du sol elle-même. Voici les motifs de cette disposition. Après les grandes sécheresses, les nuages orageux n'exercent leur influence que très-faiblement sur un sol sec et mauvais conducteur, toute l'énergie de leur action se fait sentir à la nappe d'eau profonde : c'est là que la décomposition électrique s'accomplit, et l'électricité attirée vient en suivant la branche principale du conducteur pour s'écouler par la pointe; la branche secondaire est sans effet. Au contraire, après une pluie d'été, quand le sol vient d'être mouillé, sa couche superficielle est tout à coup rendue conductrice : alors c'est elle qui reçoit l'action des nuages orageux, en même temps elle fait l'office d'un écran qui empêche l'influence électrique de se faire sentir à la nappe souterraine. Dans un tel moment, il est indispensable que la surface du sol communique elle-même directement avec le conducteur; car il peut bien arriver qu'elle n'ait pas avec lui des communications indirectes suffisantes au moyen de la nappe souterraine. La branche secondaire remplit cette condition, tandis que cette fois la branche principale devient inactive.

Cette seconde observation est peu applicable au sol de Paris, surtout vers les bords de la Seine où l'eau des puits est, sans aucun doute, en bonne communication avec celle de la rivière, et, par conséquent, en bonne communication avec les rues quand elles sont mouillées par la pluie.

Nous pensons donc que, pour les nouvelles constructions du Louvre, on pourra procéder de la manière suivante. Dans chacune des cours il sera creusé un puits à une profondeur telle, que dans les plus grandes sécheresses l'eau y conserve 1 mètre de hauteur. Un tuyau de fonte de 12 à 15 centimètres de diamètre intérieur, recevant l'eau par des ouvertures latérales, s'élèvera du fond du puits jusque vers le niveau du sol; là, le conducteur, après avoir été mis, par une traverse de fer, en communication électrique avec les parois du tuyau, descendra dans son intérieur pour aller plonger au fond de l'eau; son ajustement sera tel, qu'il puisse en être retiré de temps à autre et visité; une dalle à fleur du sol couvrira l'ouverture du puits.

S'il arrive que plusieurs conducteurs doivent aboutir au même puits, on les soudera tous à une barre commune, qui seule devra descendre dans l'eau; alors sa section pourra être portée à 10 ou 12 centimètres carrés.

Il nous reste maintenant une dernière question à examiner, c'est la question de savoir quel mode il faut adopter pour mettre en communication les conducteurs des paratonnerres avec les diverses pièces métalliques qui entrent dans la construction de l'édifice. Partout, comme nous l'avons dit, les combles sont de fer; mais l'ordonnance intérieure exige que, d'après leur destination, certaines parties du monument n'aient, à proprement parler, qu'un seul plancher, tandis que d'autres parties comptent plusieurs étages et jusqu'à six planchers superposés. Chaque plancher peut être considéré comme un grand réseau métallique composé de quelques fortes poutres de tôle, qui se croisent avec

de nombreuses solives analogues à des rails, lesquelles se croisent à leur tour avec une multitude de tringles de fer plus petites; enfin les mailles de ce réseau sont remplies avec des poteries. En examinant les effets d'un nuage orageux sur les portions du bâtiment où il se trouve, par exemple, six réseaux pareils disposés au-dessus les uns des autres, il est facile de voir que, si la couverture était une grande feuille de métal continue, elle absorberait à elle seule toute l'énergie de l'action électrique du nuage, du moins par rapport aux combles et aux planchers qui sont au-dessous d'elle, formant ainsi, à leur égard, une sorte d'écran protecteur. Dans ce cas il suffirait donc, à la rigueur, que la couverture fût intimement reliée aux paratonnerres. Mais la couverture dont nous nous occupons n'est métallique qu'en très-petite partie, on peut dire qu'avec les combles elle ne compose même qu'un réseau à mailles très-larges, par conséquent un écran insuffisant au travers duquel le plancher supérieur peut recevoir encore une action considérable.

D'après cela, nous conseillons les dispositions suivantes :

1°. Les pièces principales des planchers de tous les étages seront mises en communication avec les conducteurs voisins.

2°. Il est très-désirable que toutes les solives des planchers supérieurs soient mises en communication métallique entre elles au moyen d'une tringle boulonnée à chacune et, s'il se peut, soudée à l'étain, laquelle sera elle-même rattachée aux conducteurs.

3°. Il nous paraît probable, d'après les modes d'ajustement, qu'en général les fermes du comble sont en bonne communication les unes avec les autres, au moyen des pannes qui les assemblent et surtout de la panne faîtière, qu'en conséquence il suffira que les tiges de tous les paratonnerres communiquent avec celle-ci. Cependant s'il arri-

vait, soit par les changements de niveau des faîtages, soit par d'autres raisons, que les communications dont il s'agit pussent laisser quelques doutes, il faudrait y suppléer par des tiges de fer spéciales.

4°. Les chéneaux et les faîtages de zinc seront métalliquement rattachés ou aux tiges ou aux conducteurs des paratonnerres.

Nous remarquerons enfin que celles de ces dispositions qui se rapportent aux chéneaux et aux planchers des divers étages peuvent être exécutées très-facilement, car dans l'épaisseur des murs il a été réservé de grands conduits verticaux destinés à loger les tuyaux de descente des eaux pluviales. Ces conduits sont assez larges pour recevoir en même temps les conducteurs des paratonnerres, qui auront ainsi le double avantage d'être inspectés sans peine et d'être mis en communication à petite distance avec les pièces métalliques de l'intérieur.

Le Rapport est approuvé.

L'Académie décide qu'il sera imprimé à la suite de celui qui a été lu dans la séance du 18 décembre dernier.

RAPPORT SUR LES POINTES DE PARATONNERRES PRÉSENTÉES PAR MM. DELEUIL père et fils (1).

Commission composée de MM. Becquerel, Babinet, Duhamel, Despretz, Cagniard de Latour, Regnault, de Senarmont, Pouillet rapporteur.

La Commission a examiné avec intérêt les pointes de paratonnerres présentées à l'Académie par MM. Deleuil père

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XL, page 520; séance du 5 mars 1855.

et fils; elle trouve que le travail en est tel qu'on pouvait l'attendre de ces habiles constructeurs et qu'il ne laisse rien à désirer. L'une de ces pointes est un cône de platine massif exactement conforme aux indications données dans le Rapport du 18 décembre dernier, l'autre est un cône pareil pour la forme, pour les dimensions et pour toute l'apparence extérieure, seulement il est un peu plus économique, parce qu'il est fait au moyen d'une capsule conique de platine appliquée, à la soudure forte, sur l'extrémité conique de la tige de fer.

La première disposition est représentée en coupe et en perspective dans les *fig.* 1 et 2.

Fig. 1.

Fig. 2.

La seconde est représentée, aussi en coupe et en perspective, dans les *fig.* 3 et 4.

Fig. 3.

Fig. 4.

Ces figures sont de grandeur naturelle; la partie hachée dans les coupes indique le platine, celle qui ne l'est pas indique la partie supérieure du fer de la tige du paratonnerre : celle-ci est supposée ronde et de 2 centimètres de diamètre, le cône a une hauteur double ou 4 centimètres.

Nous pensons que cette seconde disposition ne doit avoir pour l'usage aucune infériorité sur la première; mais il faut pour cela qu'elle soit exécutée par un habile ouvrier qui sache réussir toujours à faire prendre la soudure sur tous les points de la capsule, afin qu'elle soit intimement unie au fer par toute sa surface intérieure.

Nous ajoutons que nous ne verrions aucun inconvénient à substituer au platine le palladium, ainsi que l'or et l'ar-

gent au titre de 950, soit en cône massif, soit en capsule conique d'une épaisseur suffisante; et nous ne doutons pas que, dans les ateliers de MM. Deleuil, ces autres pointes ne soient fabriquées avec la même perfection que les pointes de platine qu'ils présentent à l'Académie.

Cependant tous ces métaux sont d'un prix élevé, bien peu d'ouvriers ont l'habitude de les travailler, ou du moins d'apporter à ce travail la précision et les soins délicats qui sont ici la condition indispensable du succès. Ces motifs nous ont ramenés à une proposition qui avait déjà été discutée dans le sein de la première Commission, et qui consiste à faire simplement la pointe des paratonnerres avec du cuivre rouge, comme elle est représentée en coupe et en perspective dans les *fig.* 5 et 6, de grandeur naturelle, sauf la brisure qui en réduit la longueur.

Fig. 5.

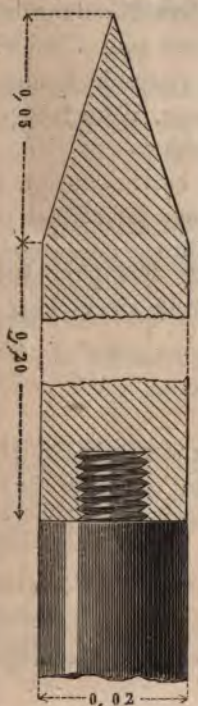
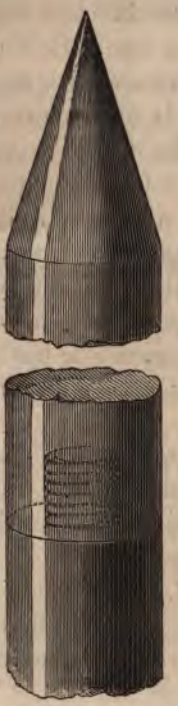


Fig. 6.



Le cylindre de cuivre rouge a 2 centimètres de diamètre, comme la partie supérieure de la tige de fer du paratonnerre, et il est brasé avec elle pour en faire le prolongement ; sa longueur est d'environ 20 centimètres, et il se termine en haut par un cône de 3 à 4 centimètres de hauteur.

Notre conclusion, à l'égard de cette pointe de cuivre rouge, est que rien ne s'oppose à ce qu'elle soit employée presque avec la même confiance que les précédentes; si l'on peut craindre qu'elle n'éprouve quelques altérations superficielles de la part des agents atmosphériques, ces inconvénients possibles sont plus que compensés par les avantages suivants :

1°. Le cuivre rouge, tel qu'on le trouve dans le commerce, est, avec le palladium, l'or et l'argent, parmi les meilleurs conducteurs de la chaleur et de l'électricité; la pointe du cône de ce métal s'échauffera donc beaucoup moins que celle du cône de platine sous l'influence des courants électriques et même des coups de foudre; ainsi, avec la forme que nous lui donnons, il est très-probable qu'elle ne sera ni fondue ni profondément oxydée.

2°. Le paratonnerre à pointe de cuivre rouge n'entraîne qu'à une moindre dépense; il devient accessible, non-seulement aux communes, mais à la plupart des propriétaires; il peut être fabriqué partout, car il y a sans doute en France bien peu de villages où l'on ne trouve un ouvrier fort capable de travailler et d'ajuster toutes les pièces d'un paratonnerre établi d'après ce système.

Avant que le Rapport soit mis aux voix, M. Despretz, membre de la Commission, appelle l'attention sur un point relativement auquel il n'a pu partager l'opinion de ses collègues.

M. Despretz craint que la couche de carbonate ou de toute autre matière peu conductrice dont se couvrira le cuivre plus ou moins, selon les localités, n'affaiblisse l'ac-

tion efficace du paratonnerre. Cette crainte porte M. Despretz à ne pas approuver la proposition de terminer les paratonnerres par une tige en cuivre.

Il ne pense pas qu'il soit prudent d'abandonner le platine. Il désire donc qu'on termine les paratonnerres par un cône en platine arrondi à sa partie supérieure, et soudé au cuivre ou au fer à la soudure forte. La dépense ne lui paraît pas devoir dépasser 50 francs pour les édifices ordinaires.

Il croit encore qu'il y a dans tous les chefs-lieux de département et dans les ateliers placés sous la direction du Ministère de la Guerre ou de la Marine, des hommes tout à fait en état de souder le platine à la soudure forte.

Ces observations entendues, ainsi que les réponses de M. Pouillet et de M. Regnault, le Rapport est mis aux voix et adopté.

L'Académie décide aussi que ce Rapport sera imprimé à la suite des précédents, dans le petit volume intitulé : *Instruction sur les Paratonnerres adoptée par l'Académie des Sciences.*

NOTE SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU BISMUTH CRISTALLISÉ OU SOUMIS A LA COMPRESSION ;

PAR M. CH. MATTEUCCI (1).

Dans mes dernières recherches sur le magnétisme de rotation (*Cours spécial sur l'induction,* etc., pages 23 et 24), j'ai montré que la force développée par l'aimant tournant

(1) Cette Note est extraite d'un Mémoire qui sera publié dans un journal dont le premier numéro doit paraître incessamment, et qui est rédigé par M. Piria et moi sous le titre de : *Annali di Fisica et di Chimica.*

dans le bismuth cristallisé est variable suivant que les plans du clivage principal ou du plus grand éclat qui est perpendiculaire à l'axe principal de cristallisation, étaient suspendus verticalement ou horizontalement. Voulant comprendre la cause de cette différence, j'ai dû étudier la conductibilité électrique du bismuth suivant que le courant est transmis parallèlement ou perpendiculairement au clivage principal. On réussit à se procurer des tiges suffisamment longues de ce métal, ayant dans toute leur longueur ce clivage parallèle ou perpendiculaire à la longueur, en faisant refroidir très-lentement une couche de bismuth pur, haute de 20 à 25 millimètres, dans une large assiette de terre; j'appellerai désormais tiges *équatoriales* les premières, et *axiales* les secondes, en se fondant sur la position d'équilibre que ces tiges prennent entre les pôles d'un électro-aimant et qui manifeste très-bien leur structure uniforme.

J'ai procédé dans ces recherches en ayant recours à une des belles découvertes de M. Becquerel, qui est celle du galvanomètre différentiel, qu'on peut rendre aussi délicat et rigoureux qu'on veut dans ses indications. Je me bornerai ici à faire remarquer qu'avec mon galvanomètre différentiel, dont chaque fil faisait vingt tours autour du système astatique, je pouvais parfaitement distinguer 4 centimètres d'un fil de cuivre de $2^{mm},50$ d'épaisseur ajoutés à un des circuits. Voici les nombres de deux expériences qui établissent et mesurent les différences du pouvoir conducteur du bismuth équatorial et de l'axial. En appelant 1 le pouvoir conducteur du bismuth axial, celui du cuivre est 56,40; dans la seconde expérience, ce nombre est 58,09. Avec le bismuth équatorial les nombres trouvés dans les deux expériences correspondantes ont été 48,90 et 48,91.

Une manière très-simple pour constater cette différence de conductibilité consiste à mettre en série des tiges des deux bismuths et à obtenir les courants dérivés entre les mêmes

intervalles des deux bismuths. La déviation de l'aiguille du galvanomètre différentiel dénote la même différence. Je n'ai plus qu'à ajouter que ces résultats ont été obtenus sur un très-grand nombre de tiges de bismuth, dont la structure uniforme était déterminée, soit par la fracture, soit en suspendant ces tiges entre les pôles d'un électro-aimant; elles étaient réduites aux mêmes dimensions, ce dont je m'assurais avec un comparateur de M. Froment qui donne distinctement un centième de millimètre. Je commençais par m'assurer que toutes les tiges axiales ou toutes les équatoriales étaient égales et se faisaient équilibre au galvanomètre différentiel; je me suis aussi toujours assuré que l'équilibre était rétabli lorsque les deux circuits étaient formés d'un nombre égal des deux espèces de tiges. La manière la plus sûre d'établir les communications est celle d'amalgamer les bases des tiges et de laisser une couche de mercure entre elles. Les tiges que j'ai employées avaient de 2 à 5 millimètres de côté.

J'ai ensuite étudié si une différence semblable existait pour la conductibilité calorifique. A cet effet les tiges étaient couvertes d'une couche de cire et plongées par une extrémité dans du mercure chauffé à + 150 degrés centigrades. La différence de conductibilité est bientôt manifeste et dans le même sens que pour l'électricité. Voici la longueur des couches de cire fondue dans des expériences correspondantes : Bismuth équatorial 13,54; 14,64; 13,50; 14,20: bismuth axial 12,20; 13,59; 14,45; 13,70.

J'ai cherché si la compression développait, dans le bismuth des différences semblables de conductibilité, et si ces différences étaient conformes aux propriétés que ce métal acquiert par la même action mécanique et qu'il manifeste en présence de l'aimant. J'ai, en effet, trouvé que la conductibilité pour l'électricité et pour la chaleur est plus grande, parallèlement à la direction dans laquelle le bismuth n'a été comprimé que normalement à cette direction.

Je décrirai maintenant les résultats obtenus en étudiant la chaleur développée par le passage du courant dans le bismuth cristallisé, résultats qui s'accordent bien avec les différences trouvées. J'ai fait cette étude ou en employant la pince de M. Peltier, ou en faisant passer un courant dans la tige et en fermant ensuite le circuit à l'aide d'un bon galvanomètre et en excluant la pile. Le bismuth axial manifeste, dans tous les cas, un réchauffement ou un refroidissement beaucoup plus intense que celui qu'on obtient du bismuth équatorial. J'ai dû étudier minutieusement ce fait, afin de me mettre entièrement à l'abri de l'influence qu'il pouvait exercer dans la méthode du galvanomètre différentiel appliqué à la recherche de la différence de conductibilité.

Lorsqu'on fait passer un courant du bismuth axial à l'équatorial, il y a abaissement de température dans l'union des deux tiges, et échauffement si la direction du courant est opposée. Cela est d'accord, comme on le verra tout à l'heure, avec la relation qui existe entre le fait de Peltier et la direction du courant thermo-électrique qui se développe en chauffant la soudure.

Quant aux phénomènes thermo-électriques du bismuth cristallisé, je dirai d'abord que j'ai vérifié complétement les expériences de MM. Svamberg et Franz. Avec deux tiges axiales, le courant thermo-électrique est dirigé de la tige chauffée à l'autre dans le point de contact; avec les tiges équatoriales, ce courant a une direction opposée. En chauffant l'union d'une tige axiale et d'une tige équatoriale, on a un courant thermo-électrique de la première à la seconde dans le point de contact. Pour rendre ces expériences faciles, j'ai pris deux cubes de bismuth cristallisé dont deux faces sont parallèles au clivage principal. Ces deux cubes sont tenus en contact, étant serrés entre deux tiges de cuivre qui marchent horizontalement à vis et communiquent au galvanomètre. Les contacts entre les tiges et

les cubes sont maintenus à une température constante, et l'on élève la température de l'union des deux cubes en la touchant avec une tige de verre chauffée. Il n'y a plus qu'à faire faire à chaque cube des quarts de révolution pour obtenir le résultat précédent.

J'ai réussi à développer des propriétés semblables par la compression du bismuth; il faut considérer, comme pour les phénomènes diamagnétiques et pour la conductibilité, la direction dans laquelle la compression a eu lieu, semblable à celle des clivages qui existent dans le bismuth cristallisé.

Ces résultats expliquent les courants thermo-électriques trouvés dans le temps par M. Sturgeon et par moi, en chauffant dans certains points les grandes masses de bismuth. On trouve toujours dans ces points des unions dans lesquelles les clivages se correspondent comme dans l'union du bismuth axial et de l'équatorial.

J'ai été conduit, par ces recherches, à répéter et varier une expérience sur le bismuth fondu, que j'avais faite, il y a longtemps, avec M. de la Rive (1). Je me suis proposé de découvrir, comme je l'ai fait pour le mercure, s'il y a un courant thermo-électrique dans le bismuth fondu, en mettant en contact une couche de ce bismuth plus chauffée avec une autre moins chauffée. J'avais trouvé, comme M. Magnus l'a vérifié dernièrement, qu'il n'y a pas de courant thermo-électrique en opérant ainsi sur le mercure. L'expérience a été faite sur le bismuth fondu, comme je l'avais fait avec le mercure, en évitant la variation de température des extrémités du fil du galvanomètre, qui plongent dans le bismuth. On sépare, avec un écran d'argile, la couche de bismuth fondu, on la chauffe davantage d'un côté, et puis on laisse venir rapidement en contact le bismuth chauffé avec l'autre. Lorsque l'expérience est bien faite, il n'y a pas de courant thermo-électrique ainsi développé.

(1) *Bibliothèque universelle*, tome XIII, page 199.

Pour faire ressortir l'importance de ce résultat, j'ai recherché quelle était la variation de conductibilité qu'éprouvait le bismuth par la fusion. Dans cette expérience, dont les difficultés sont très-grandes, j'ai dû employer, au lieu du galvanomètre différentiel, deux voltamètres et un courant de dix piles de Grove. Les deux colonnes de bismuth, de 6 millimètres d'épaisseur, étaient longues à peu près de 1 mètre. L'une était contenue dans un tube de verre, chauffé au milieu du charbon jusqu'à maintenir le métal liquide; l'autre colonne de bismuth, solide à la température, était formée de trois pièces bien réunies ensemble par une couche de mercure, qui, comme on l'a vu et comme M. Lenz l'avait déjà trouvé, conduit mieux que le bismuth. Dans deux expériences que je considère comme suffisamment exactes, la conductibilité du bismuth fondu a été trouvée un peu plus grande que celle du bismuth solide. Je ferai remarquer que la colonne de bismuth solide avait en grande partie la structure du bismuth axial.

On peut conclure de ces expériences :

1°. Que le bismuth cristallisé est doué d'une différence de conductibilité pour l'électricité et pour la chaleur qui dépend principalement de la direction du clivage plus facile de ce métal relativement à celle de la propagation de ces deux fluides.

2°. La compression développe dans le bismuth la même différence.

3°. Les différences de conductibilité qu'on trouve dans le bismuth cristallisé, ou que la compression y développe, ont une relation déterminée avec les positions d'équilibre que le bismuth prend entre les pôles d'un aimant.

4°. Une relation semblable existe aussi pour les propriétés thermo-électriques du bismuth cristallisé ou comprimé.

5°. Dans les métaux à l'état liquide, on ne parvient pas à obtenir des phénomènes thermo-électriques comme on les a dans ces métaux à l'état solide.

Je n'entrerai pas pour le moment dans les vues théoriques et générales qui peuvent résulter de ces conséquences; lorsque j'aurai achevé des recherches, dont je m'occupe maintenant, sur les courants induits dans le bismuth cristallisé, et sur le temps employé dans ce développement, je demanderai à l'Académie la permission de lui faire une nouvelle communication.

MÉTHODE D'ANALYSE DES BRONZES ET DES LAITONS;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Je fais employer dans mon laboratoire, depuis quelques années, par les élèves de l'École Normale, une méthode d'analyse des bronzes et des laitons qui me paraît en même temps précise et d'une exécution rapide; en outre, elle comporte l'usage exclusif de réactifs volatils. Je vais la décrire sommairement.

Je supposerai que l'alliage contient les éléments suivants:

Silicium,	Fer,
Étain,	Cuivre,
Zinc,	Plomb.

Je prends 5 grammes environ de la substance, je la dissous par l'acide nitrique pur dans une petite fiole à bec, surmontée d'un entonnoir qui arrête les gouttelettes du liquide projeté; la dissolution opérée, je fais bouillir pendant vingt minutes la liqueur concentrée, je l'étends de deux ou trois fois son volume d'eau, et je fais encore bouillir pendant le même temps : ces conditions me paraissant indispensables pour donner à l'oxyde d'étain et à la petite quantité de silice toute l'insolubilité que ces matières possèdent dans l'acide nitrique. Je sépare par filtration ou décantation la partie insoluble qui est pesée après calcination (quelquefois

l'oxyde d'étain est coloré en rose par des traces d'or tout à fait négligeables). Le mélange traité par l'hydrogène, et repris par l'acide chlorhydrique, laisse la silice dont le poids fait connaître en même temps le chiffre exact de l'oxyde d'étain.

La liqueur nitrique, débarrassée de l'étain et de la silice, est évaporée dans une petite capsule de platine ou de porcelaine, et le résidu est calciné au rouge sombre. On obtient ainsi un mélange des oxydes restants en quantité telle, qu'elle peut suffire à deux analyses au moins. On peut ne pas la peser : quelques projections pendant l'évaporation, s'il en survenait, ne nuiraient donc en rien au succès de l'analyse.

On broie ces oxydes dans un petit mortier de verre, et on en introduit environ 2 grammes, au moyen d'une petite nacelle de platine ou de porcelaine, dans un petit tube de verre de 15 centimètres environ de longueur et aussi étroit que possible, terminé à l'une de ses extrémités par un tube capillaire et fermé à l'autre bout par un bouchon de liége (1) qui ne sert que pendant les pesées. La nacelle, le tube et le bouchon ont été tarés ensemble, et la pesée des oxydes se fait après qu'on les a chauffés au rouge sombre dans l'appareil où l'on fait circuler un courant d'air sec. Après la pesée, on remplace le courant d'air par de l'hydrogène, et l'on chauffe, jusqu'à ce que le système ne perde plus de poids, au moyen d'une lampe à alcool simple : il reste alors de l'oxyde de zinc non réduit avec le cuivre, le plomb et le fer à l'état métallique. La couleur du mélange guide l'opérateur et indique la fin de l'expérience. On pèse encore, et la perte de poids indique la quantité d'oxygène contenu dans les oxydes de ces trois derniers métaux avec une grande précision. (Si le fer et le plomb étaient en quantité négligeable, on aurait, en multipliant par 5 cette perte de poids, à

(1) Ce petit appareil est figuré *Pl. I, fig* 1. tome XXXIII des *Annales de Chimie et de Physique*.

très-peu près la quantité de cuivre contenu dans l'alliage, et par suite la composition de cet alliage lui-même. Dans une analyse approximative de laiton, l'opération serait donc terminée.)

On prend de l'acide sulfurique distillé sur du sulfate d'ammoniaque dont on prépare une liqueur grossièrement titrée, et l'on en verse dans 200 à 300 centimètres cubes d'eau une quantité telle, qu'elle dissoudrait le double du poids du mélange de fer et de zinc qu'on peut supposer dans l'alliage (1). On fait bouillir la liqueur acide pour en expulser l'air complétement, et on la laisse refroidir dans une fiole qui doit en être presque pleine, et que l'on bouche avec du liége ou un petit capuchon de caoutchouc qui s'adapte bien sur les fioles munies d'un bec. On y introduit ensuite la nacelle de platine ou de porcelaine contenant l'oxyde de zinc et les métaux réduits. L'oxyde de zinc se dissout bientôt en même temps que le fer, dont la réaction sur l'acide est facilitée par la présence du cuivre métallique. (Le zinc lui-même, s'il s'en était réduit, ce qui n'arrive jamais, passerait à l'état de sulfate.) Le cuivre et le plomb restent. On agite souvent le vase pour mettre en suspension ces deux métaux dans la liqueur. On laisse déposer pendant quelques heures, on décante avec soin, et on lave les oxydes avec de l'eau bouillie. C'est pendant cette opération qu'une trace de cuivre ou de plomb peut passer, soit à l'état de sulfate au contact de l'air, ou bien être entraînée mécaniquement. On s'en assure en ajoutant à la dissolution claire quelques gouttes d'une solution limpide d'hydrogène sulfuré, et chauffant. Si quelques flocons bruns, pesant quelques milligrammes, se déposent, on les sépare par décantation, on les filtre et on les réunit aux métaux.

La solution ne contient que les sulfates de zinc et de fer ;

(1) C'est une excellente habitude que de peser tous les réactifs qu'on introduit dans une analyse, au moins d'en apprécier approximativement la quantité.

elle est évaporée, les sulfates calcinés à 400 degrés environ sont pesés. (On calculerait tout de suite le poids du zinc, s'il n'y avait pas de fer, ce mode de dosage du zinc est parfait.)

Pour séparer le fer du zinc, on calcine les sulfates dans une moufle pour les réduire à l'état d'oxydes. On les pèse et on les mouille avec de l'acide nitrique concentré jusqu'à parfaite dissolution du zinc, on évapore à siccité et on chauffe légèrement sur le bain de sable jusqu'à ce que les vapeurs d'acide nitrique disparaissent : le nitrate de fer est alors décomposé. On reprend par du nitrate d'ammoniaque et quelques gouttes d'ammoniaque qui ne dissolvent que le zinc. On décante, on pèse l'oxyde de fer dont le poids fait connaître en même temps la quantité d'oxyde de zinc du mélange des oxydes. On pourrait, en outre, évaporer les nitrates de zinc et d'ammoniaque, chasser le sel ammoniacal par la chaleur, et peser directement l'oxyde de zinc; mais c'est une opération inutile.

Quant au mélange de cuivre et de plomb auquel il faut ajouter les traces de sulfure qu'on sépare quelquefois de la dissolution sulfurique contenant le fer et le zinc, on le dissout dans de l'acide sulfurique mélangé d'acide nitrique; la dissolution, plus ou moins troublée par le sulfate de plomb, est évaporée à sec sur le bain de sable et calcinée vers 400 degrés. On pèse le mélange des sulfates, on sépare le sulfate de cuivre par l'eau, et on obtient le sulfate de plomb dont le poids défalqué du poids total des sulfates donne le sulfate de cuivre. On pourrait aussi évaporer le sulfate de cuivre et le transformer par un excès de soufre en protosulfure, par la méthode de M. Rivot; mais je n'ai jamais trouvé d'inconvénient à doser le cuivre à l'état de sulfate, pourvu qu'on agisse avec quelques précautions pour ne pas le décomposer. La moindre chaleur suffit pour expulser l'acide sulfurique en excès qu'il pourrait retenir. Il doit être tout à fait blanc au moment de la pesée.

Si d'ailleurs on n'avait pas confiance dans l'insolubilité

du sulfate de plomb, on pourrait rechercher dans la dissolution de sulfate de cuivre les traces de plomb qui y ont été entraînées par le lavage.

Après avoir trouvé par le calcul le poids de chacun des corps simples qui entrent dans la composition de l'alliage, on divise les nombres relatifs au silicium et à l'étain par le poids de l'alliage attaqué par l'acide nitrique : on obtient ainsi la proportion de ces matières contenues dans 100 parties de l'alliage. Soient A la somme de ces proportions relatives au silicium et à l'étain, B la somme des poids des autres métaux calculés avec les oxydes ou sulfates qui ont servi au dosage : pour déterminer la proportion en centièmes de chacun d'eux, on n'aura qu'à multiplier le poids de chaque métal successivement par la fraction $\frac{100 - A}{B}$. Le total sera nécessairement égal à 100.

Pour la vérification de l'analyse, il faudra que la somme des poids des oxydes obtenus directement ou calculés d'après la composition de leurs sulfates soit égale au poids des oxydes introduits dans la nacelle.

NOTE SUR LA RÉDUCTION DE L'OXYDE DE ZINC ET DES ALCALIS;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

L'action de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc donne lieu à des expériences fort instructives que je vais décrire et discuter avec quelques détails.

Si l'on prend, comme je l'ai fait souvent, 10 à 15 grammes d'oxyde de zinc pur, qu'on les introduise, au moyen d'une nacelle, dans un tube de porcelaine de 3 centimètres de diamètre environ, dans lequel on fait passer un courant

d'hydrogène pur et sans trop de vitesse, et qu'on chauffe peu à peu à une température très-élevée, on n'obtient aucune réduction : l'oxyde de zinc se déplace seulement dans le tube de porcelaine et produit des cadmies artificielles qui viennent se former dans les parties encore chaudes de l'appareil en cristaux très-nets et souvent volumineux. Cette expérience m'avait mis en désaccord avec l'opinion commune d'après laquelle l'oxyde de zinc est réductible par l'hydrogène, et j'ai attribué cette différence à la pureté absolue des matières mises en présence (on sait que le zinc métallique absolument pur est à peine attaquable par l'acide sulfurique hydraté) : on devait conclure en outre que l'oxyde de zinc pur est volatil dans un courant d'hydrogène à une haute température (voyez page 7 de ce volume).

Cependant quelques circonstances particulières de la fabrication du zinc qu'a bien voulu me communiquer M. Rivot, professeur à l'École des Mines, à qui l'on doit d'excellents travaux sur cette matière, des faits que j'avais pu moi-même observer dans la préparation d'un autre métal volatil, le sodium, me donnèrent quelques doutes sur la validité des conclusions tirées des expériences que je viens de rapporter.

Ces expériences furent donc reprises en même temps à l'École des Mines où M. Rivot obtint du zinc métallique au moyen de l'oxyde et de l'hydrogène purs, et à l'École Normale où je n'obtins encore que de l'oxyde de zinc cristallisé. La comparaison entre nos appareils nous donna bientôt l'explication de ces faits contradictoires : M. Rivot opérait sur 5 grammes d'oxyde de zinc enfermé dans un tube étroit, et le dégagement de l'hydrogène était incomparablement plus rapide que dans mes opérations. C'est la différence de vitesse du gaz réducteur dans le tube où est placé l'oxyde de zinc qui entraîne une différence capitale entre les résultats manifestés : avec un courant rapide on obtient du zinc métallique, avec un courant lent on n'a

que l'oxyde de zinc cristallisé. Il est évident que dans le second cas l'eau primitivement formée est entièrement décomposée par les vapeurs métalliques, et que la volatilité de l'oxyde de zinc n'est ici qu'apparente. Nous nous sommes assurés d'ailleurs qu'elle est sensiblement nulle lorsqu'on remplace l'hydrogène par de l'air. Cette expérience singulière du transport de l'oxyde de zinc dans l'hydrogène doit donc être interprétée tout autrement que je l'ai fait au commencement de cette Note, et ne peut servir de base à aucune explication relative à la métallurgie du zinc, comme je l'avais espéré tout d'abord.

Mais il est d'autres conséquences de cette expérience sur lesquelles je désire appeler l'attention. D'abord je ferai remarquer que ce qu'on appelle ordinairement une action de *masse* dans les théories chimiques ne joue ici aucun rôle. Autrement, à l'instant où les vapeurs d'eau et de zinc réagissent pour reformer de l'oxyde de zinc et de l'hydrogène, ce gaz prédominant dans le mélange devrait, en vertu de sa masse, protéger une partie de métal contre l'oxydation. C'est ce qui n'arrive jamais quand on conduit l'opération avec une lenteur suffisante. Mais tout s'explique en admettant le renversement des affinités par la variation des températures : en effet, dans la partie du tube de porcelaine chauffée directement, le zinc en vapeur et l'eau peuvent bien coexister; mais dans les parties moins chaudes où se déposent les cadmies, les affinités changent, l'eau est décomposée et toute trace de zinc métallique disparaît. C'est ce qui arrive dans mes expériences : mais quand l'hydrogène passe avec rapidité, cette zone du tube où s'opère la réaction inverse est traversée par le mélange des vapeurs avec une vitesse telle, que le refroidissement des matières empêche la réaction ultérieure. C'est donc une véritable action *mécanique* qui met obstacle au développement normal des deux phases de l'expérience. Aussi la production exclusive des cadmies est possible, tandis que la protection du zinc métallique contre l'action de la vapeur d'eau

n'est jamais complète, même dans les expériences où l'on réunit les conditions les plus favorables à une réduction totale : même alors on voit une petite quantité d'oxyde de zinc déposé dans le tube, en dehors des points directement chauffés, mais dans les parties qui s'en rapprochent le plus, soit en deçà, soit au delà de la nacelle (1).

Cette influence de l'action mécanique des gaz réducteurs s'observe d'une manière frappante dans la production du sodium, dont je m'occupe en ce moment au point de vue économique. J'ai été amené à remplacer le charbon de bois par la houille dans le mélange de charbon, de craie et de carbonate de soude qui sert à la préparation du métal. L'amélioration considérable que j'obtiens dans le rendement de ces matières doit s'expliquer par l'influence que la quantité plus grande des gaz qui se dégagent exerce sur l'opération, influence du même genre que dans la réduction du zinc. L'oxyde de carbone et le sodium peuvent coexister à la température du rouge-cerise; mais au rouge sombre il se forme de la soude et du charbon, et, pour obtenir le plus de sodium possible, il faut simplement faire passer les vapeurs avec la plus grande rapidité et en les refroidissant aussi brusquement qu'on le peut dans les parties des appareils, quelle que soit leur forme, où règne la température dangereuse.

Le rapprochement forcé qu'il faut faire ici entre le sodium et le zinc explique pourquoi je persisterai à ranger le zinc à côté du magnésium dans la série des métaux, quoique l'oxyde de zinc soit réductible par l'hydrogène. Il est probable que si le magnésium était volatil, la magnésie serait décomposable par le charbon et peut-être par l'hydrogène : il en est de même du calcium et des métaux alcalino-terreux par rapport aux métaux alcalins dont les

(1) En faisant varier la rapidité du courant de gaz hydrogène, le diamètre des vases et les quantités d'oxyde de zinc, on peut obtenir soit des cadmées, soit un mélange d'oxyde et de zinc, soit du zinc métallique avec une très-petite quantité d'oxyde.

oxydes sont réductibles par le charbon. Il m'a paru que cette faculté des métaux d'être réductibles avec plus ou moins de facilité dépendant surtout d'une des propriétés physiques qui a le moins de rapports avec les affinités chimiques, devait avoir peu d'importance au point de vue de leur classification. Au surplus, on connaît peu les divers degrés de volatilité des métaux de ce genre et même des autres métaux aux températures les plus élevées. Ainsi je réduis en vapeurs susceptibles d'être condensées des quantités notables de platine au moyen d'une forge alimentée par des escarbilles, et l'on peut espérer que quelques-uns des métaux alcalino-terreux ne seront pas plus réfractaires que le platine. S'il en est ainsi, le mode de préparation du sodium, en augmentant beaucoup et la température et la vitesse des courants de gaz réducteurs, leur serait applicable. La plus grande difficulté réside dans les vases qu'il convient d'appliquer à de pareilles expériences, et j'espère l'avoir résolue. Avec l'aide de M. Debray, j'ai entrepris dans cette voie une série d'expériences dont je ne parle aujourd'hui qu'afin de nous réserver la priorité pour un travail qui exige de longues et pénibles recherches.

J'ai publié une méthode d'analyse fondée sur la résistance de l'oxyde de zinc à l'action réductrice de l'hydrogène à une température où les oxydes de cuivre, de plomb, de fer, etc., sont très-facilement ramenés à l'état métallique. Toutes mes vérifications ont été faites dans l'hypothèse que l'oxyde de zinc lui-même est susceptible d'être réduit, mais à une température beaucoup plus élevée, ce qui est incontestable : elles m'ont prouvé, d'une manière rigoureuse, qu'à la chaleur produite par la lampe de Berzelius l'oxyde de zinc enfermé dans un tube de verre ne perd pas la plus faible partie de son poids au milieu de l'hydrogène, ce qui donne une limite inférieure de la résistance de l'oxyde de zinc à la réduction par l'hydrogène.

NOTE ADDITIONNELLE

A un Mémoire sur les lois de l'écoulement des gaz à travers les pores du ciment (1);

PAR M. VIARD,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Grenoble.

La Note actuelle, qu'une erreur a séparée d'un Mémoire précédent (page 314 de ce volume), est destinée à montrer l'état où est arrivée la question de l'application du ciment à la distribution du gaz de l'éclairage.

Si l'on n'a pas encore bien réussi, on peut dire que les essais déjà faits ont fourni les plus utiles instructions pour les travaux futurs.

La grande conduite exécutée à Grenoble est loin d'avoir été aussi satisfaisante que l'essai de Voiron, rappelé dans le Mémoire dont il s'agit. A Voiron, les tuyaux coulés avec soin en hiver, à une époque où le petit nombre de mètres fabriqués chaque jour laissait au retrait la possibilité de s'effectuer pendant la nuit sans rupture, fonctionnèrent de suite sans réparation. A Grenoble, au contraire, les travaux furent exécutés avec la plus grande rapidité, par une foule d'ouvriers de toutes sortes. Les tuyaux fabriqués étaient de suite recouverts de terre. Mais, lorsque le gazomètre de l'usine fut mis en charge, on découvrit des fuites extrêmement nombreuses dues à l'inexpérience extrême d'ouvriers mal surveillés, et à l'oubli complet des effets déjà cependant un peu connus du retrait.

Beaucoup de fuites ont été réparées. Mais leur nombre, la difficulté de les rechercher sous un pavé en pierre et mortier n'ont pas permis de les atteindre toutes.

De plus, les tuyaux placés dans la plupart des rues, à

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIII, page 314.

6 décimètres du sol seulement, présentent encore des fissures nouvelles, surtout à l'époque des grands froids, où le terrain est remué par la gelée et où ils tendent à se contracter par l'abaissement de température. La conduite principale, profondément enterrée, paraît bien résister.

J'ajouterai, en passant, que bientôt on reconnaîtra combien l'emploi du plomb est défectueux pour les prises que l'on a enchâssées dans le ciment.

Les défauts de la construction précédente n'ont pas cependant empêché d'entreprendre encore à Grenoble, avec le même ciment, un grand travail analogue pour le remplacement de la conduite en fonte des eaux obstruée depuis longtemps par des tubercules. Mais les fautes constatées ont été mises à profit. M. Gentil, ingénieur des Ponts et Chaussées, a fait voir que des moyens mécaniques permettent de couler les plus gros tuyaux avec toute l'homogénéité et la densité convenables, et que les effets du retrait sont évités par la fabrication séparée de bouts de tuyau de 10 mètres que l'on relie seulement au bout de vingt-quatre heures. Enfin il a cherché à éviter les mouvements du sol causés par la gelée, en enterrant les tuyaux à 1 mètre de profondeur au moins.

La conduite a 18 kilomètres de long ; et sur les 33 fuites qui y ont eu lieu depuis deux ans qu'elle alimente la ville, 6 seulement ont été reconnues comme provenant d'un moulage défectueux.

Les autres cassures paraissent surtout provenir de l'inégalité de tassement dans le terrain, car elles se trouvent presque toutes au passage des maçonneries anciennes que l'on rencontre sous le sol ou quelquefois dans des parties vaseuses, et de plus elles tendent à se reproduire aux mêmes endroits.

Tous les accidents ont eu lieu dans des tuyaux de $0^{m},09$ et de $0^{m},12$ de diamètre, et jusqu'ici on n'a rien observé dans les tuyaux de $0^{m},16$, de $0^{m},20$ et au-dessus, qui forment cependant une grande partie des conduites.

Les réparations coûtent chacune de 10 à 12 francs, avec les frais de déblais et de remblais compris. La dépense totale de l'entretien sera de 400 à 500 francs par an.

Lors de la construction de conduites nouvelles, il conviendrait de rendre le terrain homogène, de donner aux petits tuyaux une épaisseur plus grande à leur partie supérieure et à leur partie inférieure, et certainement le nombre des accidents diminuerait.

Telles qu'elles sont, les conduites en ciment de Grenoble ne présentent pas proportionnellement plus de fuites que les conduites en fonte de Paris. D'ailleurs les accidents tendent à disparaître par la solidité croissante que prend le ciment avec le temps, et en tout cas il est plus facile de les réparer.

Toutes les instructions fournies par ces beaux travaux s'appliqueront évidemment aux tuyaux en ciment pour le gaz, alors qu'on en fera de nouveaux essais.

Il est probable toutefois que la dépense d'entretien sera toujours plus grande pour eux; car, s'ils n'ont pas à subir de fortes pressions, ils sont bien plus sensibles aux variations de la température extérieure. Il paraît difficile qu'ils n'éprouvent que les variations de 6 degrés que présentent les eaux de Grenoble, à moins qu'on ne les enterre très-profondément.

Comme pour le gaz les plus petites fuites peuvent avoir de l'importance, il conviendrait, un ou deux jours après leur construction et avant de les recouvrir, de les flamber dans toute leur longueur si l'on a du gaz à sa disposition; dans le cas contraire, il faudrait les essayer par bouts de 200 à 300 mètres, au moyen d'un petit gazomètre à air portatif.

Finalement, en considérant que l'économie dans le prix de revient diminue avec la section, en tenant compte des chances d'accident, de l'inconvénient pour les prises nouvelles d'enterrer les tuyaux à de grandes profondeurs, peut-

être arriverait-on à cette conclusion, que, dans l'état actuel des faits connus, un essai prudent réduirait l'emploi du ciment à l'exécution des grosses conduites, en laissant les petites s'établir par les moyens ordinaires.

Quelques hivers passés sur les tuyaux de faible section qui, depuis deux ans, ont été construits avec des précautions convenables, décideront s'il y a lieu de généraliser l'emploi du ciment dans les lieux où il peut être obtenu à bon marché, ainsi que la chose paraît probable.

ANALYSE DES FEUILLES POSITIVES EN PHOTOGRAPHIE;

PAR M. ALPH. DAVANNE.

On sait que, pour préparer les épreuves photographiques positives, on place d'abord la feuille sur un bain de chlorure soluble, ensuite sur un bain d'azotate d'argent, et après l'exposition à la lumière on termine l'épreuve en la fixant dans un bain d'hyposulfite de soude.

Trois questions qui me parurent intéressantes pour les manipulations photographiques correspondaient à ces trois opérations.

1°. Combien la feuille prend-elle de chlorure soluble?

2°. Combien prend-elle d'azotate d'argent, et comment cet azotate est-il partagé?

3°. Combien reste-t-il d'argent sur une épreuve terminée?

1°. *Combien la feuille entière* (1) *prend-elle de chlorure soluble?*

Le chlorure employé était le sel marin.

(1) J'entends par feuille entière la feuille ordinaire de $0^m,44$ sur $0^m,57$, telle que la livre le commerce.

Une dissolution de			Laisse sur la feuille	
Sel,	$2^{gr},50$	pour 100 d'eau	$0^{gr},131$	de sel.
»	$3^{gr},00$	»	$0^{gr},153$	»
»	$4^{gr},00$	»	$0^{gr},213$	»

Ces nombres correspondent sensiblement à $5^{cc},20$ du liquide employé; on peut donc dire d'une manière générale qu'une feuille entière enlève au bain de sel $5^{cc},20$, et qu'il reste à la surface, après évaporation, une quantité de chlorure soluble correspondante.

2°. *Combien la feuille prend-elle d'azotate d'argent, et comment cet azotate est-il partagé?*

L'analyse successive de sept feuilles préparées sur un bain de sel à $2^{gr},50$ pour 100, puis sur un bain de nitrate d'argent variant de 10 à 12 pour 100, m'a donné comme résultat moyen une quantité d'argent équivalente à $1^{gr},97$ d'azotate, autant dire 2 grammes, sur lesquels

$0^{gr},38$ sont transformés en $0^{gr},32$ de chlorure d'argent;
$1^{gr},62$ restent à l'état d'azotate.

Ainsi le bain d'argent sur lequel on passe ces feuilles s'appauvrit constamment de $0^{gr},38$, ou $0^{gr},45$, ou $0^{gr},62$ d'azotate d'argent par chaque feuille, suivant que ces feuilles ont été préparées sur un bain contenant $2^{gr},50$, ou $3^{gr},0$, ou $4^{gr},0$ de sel pour 100 centimètres cubes d'eau.

Le photographe pourra donc entretenir son bain dans une force sensiblement constante en ajoutant, après dix feuilles préparées, une quantité d'azotate d'argent équivalente à la quantité de chlorure contenue dans les dix feuilles; or cette dernière quantité égale celle contenue dans 52 centimètres cubes du bain de sel.

3°. *Combien reste-t-il d'argent sur une épreuve terminée?*

Connaissant ce qu'une feuille positive prend d'argent pour sa préparation, il était curieux de connaître ce qui

reste sur l'épreuve terminée. Je demandai à MM. Bisson frères, qui mirent la plus grande obligeance à me faciliter ce travail, plusieurs grandes épreuves positives, préparées dans les conditions ci-dessus (ce sont les dosages généralement employés par les photographes).

Ces épreuves, soumises à l'analyse, présentèrent les résultats suivants :

Argent.		Azotate d'argent.
0,019		0,031
0,027	équivalent de	0,043
0,024		0,037

Ces variations correspondaient à l'étendue du ciel et la vigueur du dessin.

Ainsi, sur 2 grammes d'azotate d'argent, les feuilles en abandonnent $1^{gr},957$ dans les bains fixateurs et laveurs, et $0^{gr},043$ suffisent pour dessiner l'image.

Les mêmes analyses répétées sur des feuilles complétement noires, afin d'atteindre le maximum d'argent qui puisse rester sur une feuille positive, m'ont donné

Argent.		Azotate d'argent.
0,059		0,093
0,060	équivalent de	0,094
0,066		0,096
	Moyenne...	0,094

correspondant à 5 pour 100 de l'argent employé ; 95 pour 100 restent dans les bains fixateurs et laveurs. Un pareil résultat suffit pour faire comprendre avec quel soin on doit recueillir les résidus dont on peut extraire si facilement l'argent en le précipitant par l'acide sulfhydrique ou un sulfure soluble, et en réduisant ensuite le sulfure d'argent au creuset par l'azotate de potasse.

Remarque à l'occasion d'une Note de M. PAYEN relative à la solubilité du carbonate de soude.

Le présent volume renferme à la page 233 une Note de M. Payen sur un maximum de solubilité du carbonate de soude.

M. Lœwel a fait remarquer que cette particularité se trouve déjà signalée par lui dans un Mémoire sur la sursaturation des dissolutions salines (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIII, page 378).

M. Payen s'est empressé de reconnaître que cette réclamation est parfaitement fondée, ajoutant toutefois que le maximum de solubilité, correspondant, suivant M. Lœwel, à 34 degrés, paraîtrait plutôt placé vers 38 degrés, puisque à cette température 100 parties d'eau dissolvent 1700 parties de sel cristallisé, et seulement 548 à 34 degrés.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Sur les combinaisons des acétones avec les bisulfites alcalins; par M Limpricht (1).

Les acétones possèdent, comme les aldéhydes, la propriété de former des combinaisons cristallisables avec les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVII, p. 238.

bisulfites alcalins. Lorsqu'on agite l'acétone ordinaire avec une solution de bisulfite de soude, elle s'y dissout avec dégagement de chaleur, et par le refroidissement la combinaison des deux corps se sépare en lamelles. Ces cristaux se dissolvent assez facilement dans l'eau et difficilement dans l'alcool; chauffés, ils se décomposent en dégageant des produits empyreumatiques, et lorsqu'on les distille avec du carbonate de soude, il passe de l'acétone pure. Ils renferment :

$$NaO,\ C^6H^6O^2,\ 2\,SO^2 + Aq.$$

On peut obtenir une combinaison tout à fait analogue avec le bisulfite de potasse. Elle renferme :

$$KO,\ C^6H^6O^2,\ 2\,SO^2.$$

Enfin l'acétone se dissout aussi avec un dégagement considérable de chaleur dans une solution concentrée de bisulfite d'ammoniaque; mais la liqueur ne laisse pas déposer de cristaux par le refroidissement. On sait que M. Gössmann (1) a constaté récemment que le bisulfite d'aldéhyde-ammoniaque dégage de l'éthylamine lorsqu'on le chauffe avec la chaux. Le bisulfite d'acétone-ammoniaque se comporte d'une manière analogue et donne, dans ces circonstances, un alcaloïde volatil dont l'étude n'est pas encore terminée (2).

Quelques essais, qui ont été faits sur les produits de la distillation du butyrate et du valérate de chaux, semblent indiquer que la butyrone et la valérone se comportent comme l'acétone ordinaire avec les bisulfites alcalins.

D'après les idées de M. Gerhardt, l'aldéhyde et l'acétone appartiennent au type hydrogène, et leur constitution est

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 246.

(2) Probablement la méthyl-éthylamine de M. Hofmann $\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

(A. W.)

représentée par les formules

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ H \end{matrix}\right\} \text{aldéhyde,}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ C^2 H^3 \end{matrix}\right\} \text{acétone.}$$

Lorsque le premier corps se combine au bisulfite de potasse, on peut admettre que le potassium se substitue à l'hydrogène de l'aldéhyde

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ K \end{matrix}\right\} S^2 O^4.$$

Mais, dans la combinaison de l'acétone avec le bisulfite de potasse, le potassium ne peut pas prendre la place du groupe méthyle $C^2 H^3$. L'existence de cette combinaison semble donc indiquer que l'acétone est un hydrure, comme l'aldéhyde, et que sa constitution est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 (C^2 H^3) O^2 \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Quant au bisulfite lui-même, on peut l'envisager comme renfermant

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 (C^2 H^3) O^2 \\ Na \end{matrix}\right\} S^2 O^4 + 2\,Aq.$$

Sur l'Aldéhyde caprylique ; par M. Limpricht (1).

D'après les expériences de M. Limpricht, il ne se formerait, par la distillation de l'huile de ricin avec de la potasse, ni alcool œnanthylique (2), ni alcool caprylique, mais bien de l'aldéhyde caprylique. Voici les faits sur lesquels il fonde cette assertion.

Lorsqu'on agite le liquide obtenu dans l'opération indiquée, et bouillant à 178 degrés, avec une solution concen-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, deuxième série, t. XVII, p. 243.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 103.

trée de bisulfite de potasse ou de soude, il se prend bientôt en une masse de cristaux qui sont une combinaison d'aldéhyde caprylique avec le bisulfite alcalin. On les exprime, on les lave avec de l'alcool froid, et on les dessèche sur l'acide sulfurique concentré. Ils renferment

$$\left.\begin{matrix} C^{16} H^{15} O^2 \\ K \end{matrix}\right\} S^2 O^4 + 3\,Aq.$$

On ne peut pas les purifier par une nouvelle cristallisation, car l'eau les décompose en les dissolvant, et en sépare une couche d'aldéhyde caprylique pur. Cette substance bout à 178 degrés, et a donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	74,45	»	74,7	74,8
Hydrogène	12,43	12,43	13,1	13,1
Oxygène	»	»	»	»

Théorie.

Aldéhyde caprylique.		Alcool caprylique.	
C^{16}.....	75,0	C^{16}.....	73,84
H^{16}.....	12,5	H^{16}.....	13,84
O^2	12,5	O^2	12,32
	100,0		100,00

L'aldéhyde caprylique devient acide à l'air, comme les autres aldéhydes; elle se transforme en partie en un acide, lorsqu'on la distille avec une solution de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Une grande partie passe à la distillation sans s'altérer (1).

(1) Ces expériences prouvent tout au plus que les produits de la distillation de l'huile de ricin avec la potasse renferment quelquefois de l'aldéhyde caprylique. L'alcool caprylique reste sans doute interposé entre les cristaux formés par l'aldéhyde et le bisulfite et est séparé par expression. Au reste, le Mémoire de M. Bouis ne laissera pas de doutes sur l'existence de l'alcool caprylique. (A. W.)

Note sur la Trinitroglycérine; par M. A.-W. Williamson (1).

La trinitroglycérine se forme lorsqu'on ajoute goutte à goutte la glycérine dans un mélange de volumes égaux d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique. Elle est plus dense que l'eau, dans laquelle elle se dissout légèrement, et elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Comme elle se décompose lorsqu'on essaye de la dessécher complétement, même sous le vide de la machine pneumatique, sa composition a été déterminée simplement en appréciant le rapport de l'acide carbonique à l'azote qu'elle fournit par la combustion. D'après ces essais qualitatifs, sa composition doit être représentée par la formule

$$C^6 \begin{matrix} H^5 \\ 3\,Az\,O^4 \end{matrix} O^6.$$

Son mode de formation est exprimé par l'équation suivante:

$$C^6 H^8 O^6 + 3\,Az\,O^5 = C^6 \begin{matrix} H^5 \\ 3\,Az\,O^4 \end{matrix} O^6 + 3\,HO.$$

Lorsqu'on fait bouillir la trinitroglycérine avec une solution concentrée de potasse, elle se décompose en glycérine et en nitrate de potasse.

Théorie des combinaisons glycériques; par M. Adolphe Wurtz.

Le mode de formation de la trinitroglycérine et la décomposition qu'éprouve cette substance sous l'influence de la potasse l'assimilent aux corps gras proprement dits.

On peut considérer la glycérine comme une espèce d'alcool tribasique, c'est-à-dire renfermant 3 équivalents d'hydrogène capables d'être remplacés par 3 groupes.

Si l'on exprime la constitution de l'alcool propylique par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6 H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. VII, p. 130; juin 1854.

dans laquelle le radical C^6H^7 remplace 1 équivalent d'hydrogène, on conçoit, en effet, que le groupe

$$C^6H^5 = C^6H^7 - H^2$$

puisse se substituer à 3 équivalents d'hydrogène, et forme ainsi le lien entre 3 molécules d'eau conjuguées. A la rigueur, il est même possible que ce groupe puisse se fractionner dans la molécule elle-même, et que les groupes C^2H^3, C^2H^2 et C^2H, par exemple, se substituent chacun à 1 équivalent d'hydrogène dans 3 molécules d'eau. On arriverait ainsi, pour la constitution de la glycérine, aux formules rationnelles suivantes :

Type 3 (H^6O^6).	Glycérine.	Glycérine.
$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O^2$	$\begin{matrix} C^2H^2 \\ H \end{matrix} O^2$	$\begin{matrix} H & O^2 \\ H\,C^6H^5 & O^2 \\ H & O^2 \end{matrix}$
$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O^2$	$\begin{matrix} C^2H^2 \\ H \end{matrix} O^2$	
$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O^2$	$\begin{matrix} C^2H \\ H \end{matrix} O^2$	

Admettons l'expression $\begin{matrix} H & O^2 \\ H\,C^6H^5 & O^2 \\ H & O^2 \end{matrix}$ comme la plus simple.

Il est clair qu'à cet alcool tribasique doivent correspondre trois espèces d'éther : si donc nous représentons par R le radical d'un acide, nous aurons les trois séries suivantes :

$$\begin{matrix} R & O^2 \\ H\,C^6H^5 & O^2 \\ H & O^2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H & O^2 \\ R\,C^6H^5 & O^2 \\ R & O^2 \end{matrix} \qquad \text{et} \qquad \begin{matrix} R & O^2 \\ R\,C^6H^5 & O^2 \\ R & O^2 \end{matrix}$$

Ces séries ont été réalisées, comme on sait, par les belles expériences de M. Berthelot, qui ont confirmé et développé les idées énoncées par M. Chevreul, il y a quarante ans, sur l'analogie des corps gras et des éthers. Conformément à l'hypothèse émise plus haut, on peut représenter de la manière suivante la constitution des combinaisons glycériques (1).

---

(1) Les combinaisons marquées d'un astérisque n'ont pas encore été obtenues.

PREMIÈRE SÉRIE.	DEUXIÈME SÉRIE.	TROISIÈME SÉRIE.
$C^{36}H^{35}O^{2}$ O^{2} $H\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Monostéarine.	$C^{36}H^{35}O^{2}$ O^{2} $C^{36}H^{35}O^{2}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Distéarine.	$C^{36}H^{35}O^{2}$ O^{2} $C^{36}H^{35}O^{2}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ $C^{36}H^{35}O^{2}$ O^{2} Tristéarine.
$C^{4}H^{3}O^{2}$ O^{2} $H\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Mono-acétine.	$C^{4}H^{3}O^{2}$ O^{2} $C^{4}H^{3}O^{2}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Diacétine.	$C^{4}H^{3}O^{2}$ O^{2} $C^{4}H^{3}O^{2}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ $C^{4}H^{3}O^{2}$ O^{2} Triacétine.
PhO^{4} O^{2} $H\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Ac. phosphoglycérique. (bibasique.)	SO^{2} O^{2} $SO^{2}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} .Acide sulfoglycérique. (monobasique.)	AzO^{4} O^{2} $AzO^{4}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ AzO^{4} O^{2} Trinitroglycérine.
$C^{4}H^{5}$ O^{2} $H\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Monéthyline.*	$C^{4}H^{5}$ O^{2} $C^{4}H^{5}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Diéthyline.	$C^{4}H^{5}$ O^{2} $C^{4}H^{5}\ C^{6}H^{5}O^{2}$ $C^{4}H^{5}$ O^{2} Triéthyline *.
$H\ C^{6}H^{5}O^{2}$ H O^{2} Cl Monochlorhydrine.	$H.\ C^{6}H^{5}.\ O^{2}$ Cl Cl Dichlorhydrine.	$C^{6}H^{5}$ Cl Cl Cl Trichlorhydrine.
$C^{4}H^{3}O^{2}\ C^{6}H^{5}\ O^{2}$ H O^{2} Cl Acétochlorhydrine.	$C^{4}H^{3}O^{2}\ C^{6}H^{3}O^{2}$ Cl Cl Acétodichlorhydrine *.	» » »

Quelques remarques sont nécessaires pour compléter cette théorie des combinaisons glycériques.

L'acide sulfoglycérique monobasique se forme par l'action de 2 équivalents d'acide sulfurique sur 1 équivalent de glycérine avec élimination de 4 équivalents d'eau. Il doit renfermer par conséquent $C^{6}H^{6}S^{2}O^{10}$.

La trinitroglycérine est une combinaison du même ordre que la tristéarine, car elle se dédouble sous l'influence de la potasse en 3 molécules de nitrate de potasse, comme sa congénère se dédouble en 3 molécules de stéarate de potasse.

Les chlorhydrines sont les éthers chlorhydriques de la glycérine. Il doit y en avoir trois, car la glycérine est un alcool tribasique.

Dans le premier (monochlorhydrine) nous voyons 1 molécule de chlore se substituer à HO^2, de même que dans l'éther chlorhydrique $\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}$, Cl se trouve substitué à HO^2 de l'alcool $\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}O^2$. Dans la monochlorhydrine il ne reste plus que 2 molécules d'eau du type primitif; la troisième a disparu et se trouve remplacée par Cl et le tiers de la molécule C^6H^5. Dans la dichlorhydrine, 2 molécules de chlore sont substituées à 2 molécules de HO^2, il ne reste qu'une seule molécule d'eau du type primitif, les 2 autres se trouvent remplacées par Cl^2 et les $\frac{2}{3}$ du groupe C^6H^5. Enfin, dans la trichlorhydrine, il ne reste plus rien du type primitif dont les 3 molécules d'eau se trouvent remplacées par Cl^3 et par le groupe C^6H^5 tout entier; cette combinaison se forme peut-être lorsqu'on traite la glycérine par le perchlorure de phosphore.

On sait que M. Berthelot a obtenu du prophylène iodé C^6H^5I en traitant la glycérine par l'iodure de phosphore. Ce résultat est facile à interpréter, si l'on se rappelle que les éthers iodhydriques ont une assez grande tendance à se décomposer, à abandonner de l'iode. Tout le monde sait que les éthers iodhydriques supérieurs se colorent rapidement à la lumière ou par la simple distillation, et qu'ils abandonnent de l'iode dans cette circonstance. N'est-il pas probable, dès lors, que la tri-iodine qui doit se former par l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine, ait une grande tendance à se décomposer en iode et en propylène iodé.

$$C^6H^5I^3 = C^6H^5I + I^2.$$

Voici d'ailleurs comment on peut interpréter la réaction de l'iodure de phosphore I^3Ph sur la glycérine :

$$C^6H^8O^6 + 2I^3Ph = C^6H^5I + I^2 + 2(PhO^3) + 2IH.$$

Quoi qu'il en soit, il est remarquable de voir que les éthers chlorhydriques de la glycérine sont en quelque sorte des termes intermédiaires qui marquent le passage d'un type à un autre. La glycérine appartient au type 3 (H^2O^2),

la trichlorhydrine au type 3 (H^2), et les deux autres chlorhydrines *à des combinaisons de ces deux types.*

Si la glycérine est un alcool tribasique, on doit pouvoir remplacer les 3 équivalents d'hydrogène basique qu'elle renferme par le groupe C^6H^5 lui-même qui est tribasique. Par l'effet de cette substitution on formerait la combinaison

$$\begin{matrix} C^6H^5 & O^2 \\ C^6H^5 & O^2 \\ C^6H^5 & O^2 \end{matrix}$$

qui est l'*éther glycérique proprement dit* et que MM. Berthelot et Luca viennent d'obtenir.

Ajoutons, en terminant, qu'il doit exister trois ammoniaques glycériques, savoir : la monoglyciliaque :

$$\begin{matrix} H & & O^2 \\ H & C^6H^5 & O^2 \\ H & & Az\,H \end{matrix} = C^6H^9\,Az\,O^4;$$

la diglyciliaque :

$$\begin{matrix} H & & O^2 \\ H & C^6H^5 & Az\,H \\ H & & Az\,H \end{matrix} = C^6H^{10}Az^2O^2$$

et la triglyciliaque :

$$\begin{matrix} H & & Az\,H \\ H & C^6H^5 & Az\,H \\ H & & Az\,H \end{matrix} = C^6H^{11}Az^3.$$

(A. W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la loi de l'absorption des gaz par les liquides ; par M. Bunsen (1).

La loi de l'absorption des gaz par les liquides qui n'exercent pas sur eux d'action chimique a été énoncée à peu près en même temps par Dalton et par Henry ; elle a été

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIII, p. 1; janvier 1855.

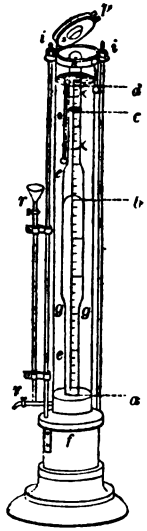
reproduite dans la plupart des Traités de Physique, et constamment appliquée par la généralité des chimistes et des physiciens. On doit cependant reconnaître qu'elle manque jusqu'à ce jour d'une démonstration expérimentale suffisante; Dalton et Henry n'ont pas apporté dans leurs recherches plus de précision que leurs contemporains dans des recherches analogues, et l'on sait combien les méthodes exactes de la physique moderne ont fait reconnaître d'imperfections dans les travaux relatifs aux gaz et aux vapeurs exécutés dans les vingt premières années de ce siècle. M. Bunsen s'est proposé d'étudier de nouveau la question, et l'ensemble de ses expériences l'a conduit à reconnaître que la loi de Dalton et de Henry est exacte au même degré que la loi de Mariotte; on peut donc s'en servir en toute confiance dans les applications.

Rappelons d'abord l'énoncé de la loi dont il s'agit. On peut le formuler de deux manières : on peut dire, par exemple, qu'un liquide mis en présence d'un gaz en absorbe une quantité dont le volume, ramené à la pression du gaz extérieur et à la température de o degré, est dans un rapport constant avec le volume du liquide; ce rapport constant peut recevoir le nom de *coefficient d'absorption*. On peut dire encore plus simplement que la quantité de gaz absorbée est proportionnelle à la pression, et, pour définir complétement le phénomène, il suffit de faire connaître le volume (réduit à la température o degré et à la pression $o^m,76$) du gaz qui est absorbé par le liquide sous la pression $o^m,76$; ce volume n'est autre chose que le coefficient d'absorption. On doit admettre d'ailleurs que le coefficient d'absorption varie avec la température du liquide.

Il n'est pas difficile de concevoir quelle doit être la disposition d'un appareil propre à des expériences sur l'absorption des gaz par les liquides. Un tube gradué, dans lequel on peut introduire sous une pression connue les gaz et les liquides qu'on étudie, en est la pièce essentielle. M. Bunsen

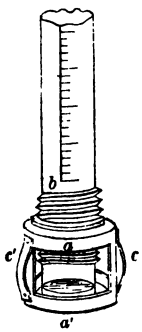
se servait d'un tube *ee*, *fig.* 1, renflé en son milieu, gradué

Fig. 1.



en millimètres, et soigneusement calibré à l'avance, engagé par son extrémité inférieure ouverte dans une virole *b*, *fig.* 2, qui portait un pas de vis à sa surface externe ; cette

Fig. 2.



vis était engagée dans un écrou *a*, et il était facile, en la faisant tourner, d'appliquer le bord inférieur du tube sur une pièce de caoutchouc vulcanisé que supportait la plaque

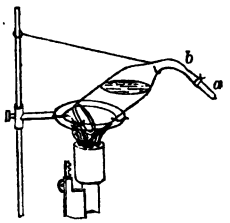
métallique a'. Trois tiges d'acier c réunissaient les deux plaques a et a'; pour monter l'appareil, on engageait ces trois tiges dans trois rainures correspondantes du pied f, *fig.* 1; il est clair que, par suite de cette disposition, on pouvait, en faisant tourner la vis b, éloigner ou approcher le bord inférieur du tube de la plaque de caoutchouc, sans soulever les pièces a et a'. Dans le pied f était fixé un cylindre en verre gg, plus large que le tube à absorption; il pouvait se fermer par un couvercle p, muni en son milieu d'une plaque de caoutchouc, qui venait s'appuyer sur l'extrémité supérieure du tube d'absorption; un tube latéral rr permettait d'introduire à volonté du mercure dans le cylindre gg, ou d'en retirer. Un petit thermomètre c donnait la température de l'eau qu'on versait dans le cylindre au-dessus du mercure. Pour faire l'expérience, le tube à absorption étant plein de mercure, on le portait sur la cuve à mercure; on y introduisait une certaine quantité de gaz, et on faisait les observations nécessaires pour connaître exactement le volume, la pression et la température de ce gaz. On faisait ensuite passer dans le tube un volume connu d'eau parfaitement purgée d'air; on pressait l'extrémité inférieure du tube contre la plaque en caoutchouc, à l'aide d'un mouvement convenable de la vis b, et on achevait de monter l'appareil en introduisant les pièces c dans les rainures du pied f, et versant dans le cylindre g du mercure d'abord, puis de l'eau. Par un léger mouvement de la vis b, on soulevait le tube à absorption de manière que l'équilibre de pression pût s'établir entre l'intérieur du tube et l'extérieur; on l'abaissait de nouveau de manière à fermer son extrémité inférieure, et on agitait vivement tout l'appareil pendant une minute. On recommençait ces alternatives d'ouverture, de fermeture du tube et d'agitation de l'appareil, un très-grand nombre de fois, jusqu'à ce que le volume du gaz parût demeurer stationnaire. On observait alors exactement le volume du gaz, la tempéra-

ture et les différences des niveaux du mercure et de l'eau dans le tube à absorption et dans le cylindre intérieur. Le calcul de l'expérience n'offrait ensuite aucune difficulté. En désignant par P_1 et V_1 le volume initial du gaz et la force élastique correspondante, par V et P son volume et sa force élastique après l'absorption, par u le volume du liquide, par a le coefficient d'absorption, on avait

$$a = \frac{1}{u}\left(\frac{VP}{P_1} - V_1\right).$$

Il était d'une extrême importance de n'introduire dans l'appareil que de l'eau parfaitement purgée d'air. A cet effet, on faisait bouillir de l'eau pendant longtemps, et on l'introduisait toute bouillante dans une fiole à col effilé, *fig.* 3,

Fig. 3.



où une lampe à alcool entretenait encore l'ébullition. Au bout d'une demi-heure, on fermait à la lampe le col de la fiole, et il ne restait qu'à faire passer l'eau dans le tube à absorption. On mouillait avec de l'eau distillée la pointe de la fiole, on l'introduisait dans la cuve à mercure, on la brisait, et on faisait monter l'eau dans le tube à absorption.

Une première série d'expériences a eu pour objet de déterminer le coefficient d'absorption d'un assez grand nombre de gaz sous des pressions peu différentes de la pression atmosphérique et à des températures variables. On a fait sur chaque gaz environ six expériences à des températures comprises entre 0 et 20 degrés centigrades, et on s'est servi de ces expériences pour calculer les formules empiriques, et construire les tables que nous allons reproduire :

Azote.

$$a = 0{,}020346 - 0{,}00053887\,t + 0{,}0000111\,56\,t^2$$

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉRENCE	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉRENCE	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	0,02035		7°	0,01713		14	0,01500	
		0,00054			0,00039			0,00023
1	0,01981		8	0,01675	0,00038	15	0,01478	0,00022
		0,00049			0,00035			0,00020
2	0,01932		9	0,01640		16	0,01458	
		0,00048			0,00033			0,00017
3	0,01884		10	0,01607		17	0,01441	
		0,00046			0,00030			0,00015
4	0,01838		11	0,01577		18	0,01426	
		0,00044			0,00028			0,00013
5	0,01794		12	0,01549		19	0,01413	
		0,00042			0,00026			0,00010
6	0,01752		13	0,01523		20	0,01403	

Hydrogène.

Le coefficient d'absorption est sensiblement indépendant de la température et égal à 0,0193.

Éthyle.

$$a = 0{,}031474 - 0{,}0010449\,t + 0{,}000025066\,t^2.$$

TEMPÉR.	COEFFIC	DIFFÉRENCE	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉRENCE	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	0,03147		7°	0,02541		14	0,02179	
		0,00102			0,00072			0,00037
1	0,03045		8	0,02474	0,00067	15	0,02147	0,00032
		0,00098			0,00062			0,00026
2	0,02947		9	0,02412		16	0,02121	
		0,00091			0,00057			0,00021
3	0,02856		10	0,02355		17	0,02100	
		0,00086			0,00052			0,00016
4	0,02770		11	0,02303		18	0,02084	
		0,00081			0,00046			0,00011
5	0,02689		12	0,02257		19	0,02073	
		0,00076			0,00041			0,00008
6	0,02613		13	0,02216		20	0,02065	

Oxyde de carbone.

$$a = 0{,}032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}000016421\,t^2.$$

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉRENCE	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉRENCE	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉRENCE
0°	0,032874		7°	0,027964		14°	0,024661	
		0,000800			0,000603			0,000373
1	0,032074		8	0,027394	0,000570	15	0,024324	0,000340
		0,000767			0,000537			0,000307
2	0,031307		9	0,026857		16	0,024017	
		0,000734			0,000504			0,000274
3	0,030573		10	0,026353		17	0,023743	
		0,000701			0,000471			0,000242
4	0,029872		11	0,025882		18	0,023501	
		0,000669			0,000439			0,000209
5	0,029203		12	0,025443		19	0,023292	
		0,000636			0,000406			0,000176
6	0,028567		13	0,025037		20	0,023116	

Gaz des marais.

Recueilli au volcan boueux de Bulganack, en Crimée, et reconnu entièrement pur par l'analyse.

$$a = 0,05449 - 0,0011807\,t + 0,000010278\,t^2.$$

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	0,05449	0,00117	7°	0,04674	0,00104	14°	0,03997	0,00091
1	0,05332	0,00115	8	0,04571	0,00103	15	0,03909	0,00088
2	0,05217	0,00113	9	0,04470	0,00101	16	0,03823	0,00086
3	0,05104	0,00111	10	0,04372	0,00098	17	0,03739	0,00084
4	0,04993	0,00108	11	0,04275	0,00097	18	0,03657	0,00082
5	0,04885	0,00107	12	0,04180	0,00095	19	0,03577	0,00080
6	0,04778		13	0,04088	0,00092	20	0,03499	0,00078

Méthyle.

$$a = 0,0871 - 0,0033242\,t + 0,0000603\,t^2.$$

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	0,0871	0,0033	7°	0,0668	0,0025	14°	0,0524	0,0017
1	0,0838	0,0031	8	0,0844	0,0024	15	0,0508	0,0016
2	0,0807	0,0030	9	0,0621	0,0023	16	0,0493	0,0015
3	0,0777	0,0029	10	0,0599	0,0022	17	0,0480	0,0013
4	0,0748	0,0028	11	0,0578	0,0021	18	0,0468	0,0012
5	0,0720	0,0027	12	0,0559	0,0019	19	0,0457	0,0011
6	0,0693		13	0,0541	0,0018	20	0,0447	0,0010

Gaz oléfiant.

$$a = 0,25629 - 0,0091363\,1\,t + 0,00018810\,8\,t^2.$$

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	0,2563	0,0090	7°	0,2018	0,0064	14°	0,1652	0,0041
1	0,2473	0,0085	8	0,1952	0,0066	15	0,1615	0,0037
2	0,2388	0,0082	9	0,1893	0,0059	16	0,1583	0,0032
3	0,2306	0,0079	10	0,1837	0,0056	17	0,1553	0,0030
4	0,2227	0,0074	11	0,1786	0,0051	18	0,1528	0,0025
5	0,2153	0,0071	12	0,1737	0,0049	19	0,1506	0,0022
6	0,2082		13	0,1693	0,0044	20	0,1488	0,0018

Acide carbonique.

$$a = 1,7967 - 0,07761\,t + 0,0016424\,t^2.$$

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	1,7967	0,0760	7°	1,3339	0,0562	14°	1,0321	0,0332
1	1,7207	0,0726	8	1,2809	0,0530	15	1,0020	0,0301
2	1,6481	0,0694	9	1,2311	0,0498	16	0,9753	0,0267
3	1,5787	0,0661	10	1,1847	0,0464	17	0,9519	0,0234
4	1,5126	0,0629	11	1,1416	0,0431	18	0,9318	0,0201
5	1,4497	0,0596	12	1,1018	0,0398	19	0,9150	0,0168
6	1,3901		13	1,0653	0,0365	20	0,9014	0,0136

Oxygène.

L'oxydation du mercure au contact de l'oxygène pur n'a permis de faire aucune expérience satisfaisante. On a déterminé le coefficient d'absorption d'une manière indirecte en faisant l'analyse de l'air dissous dans l'eau à diverses températures. Trois analyses, exécutées sur de l'air dissous aux températures de 1, 13 et 23 degrés, ont donné des résultats presque identiques, dont la moyenne a été 34,91 volumes d'oxygène et 65,09 d'azote sur 100 volumes d'air dissous. On conclut de là que le coefficient d'absorption de l'oxygène varie avec la température exactement comme celui de l'azote, et que le rapport de ces deux coefficients est égal à 2,0225. De là la table suivante :

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	0,04114	0,00107	7°	0,03465	0,00079	14°	0,03034	0,00048
1	0,04007	0,00100	8	0,03389	0,00076	15	0,02989	0,00045
2	0,03907	0,00097	9	0,03317	0,00072	16	0,02949	0,00040
3	0,03810	0,00093	10	0,03250	0,00067	17	0,02914	0,00035
4	0,03717	0,00089	11	0,03189	0,00061	18	0,02884	0,00030
5	0,03628	0,00084	12	0,03133	0,00056	19	0,02858	0,00026
6	0,03541		13	0,03082	0,00051	20	0,02838	0,00020

Air atmosphérique.

Si l'on désigne par γ le coefficient de l'air, par α celui de l'oxygène, par β celui de l'azote, et si l'on admet que 100 volumes d'air contiennent 20,96 volumes d'oxygène et 79,04 d'azote, la loi de Dalton conduit à la formule

$$\gamma = 0,2096\,\alpha + 0,7904\,\beta.$$

A l'aide de cette formule, on a construit la table suivante :

TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.	TEMPÉR.	COEFFIC.	DIFFÉR.
0°	0,02471	0,00065	7°	0,02080	0,00048	14°	0,01822	0,00029
1	0,02406	0,00061	8	0,02034	0,00046	15	0,01795	0,00027
2	0,02345	0,00058	9	0,01992	0,00042	16	0,01771	0,00024
3	0,02287	0,00055	10	0,01953	0,00039	17	0,01750	0,00021
4	0,02232	0,00053	11	0,01916	0,00037	18	0,01732	0,00018
5	0,02179	0,00051	12	0,01882	0,00034	19	0,01717	0,00015
6	0,02128		13	0,01851	0,00031	20	0,01704	0,00013

M. Bunsen joint aux tableaux qui précèdent un tableau fondé sur les expériences de M. Schœnfeld, de Düsseldorf, qui contient les coefficients d'absorption du chlore, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Les expériences de M. Schœnfeld ont été faites par une méthode purement chimique.

TEMPÉRATURE.	ACIDE sulfureux.	HYDROGÈNE sulfuré.	CHLORE.	TEMPÉRAT.	ACIDE sulfureux.	HYDROGÈNE sulfuré.	CHLORE.
0°	68,861	4,3706	"	21°	34,986	2,8430	2,1148
1	67,003	4,2874	"	22	33,910	2,7817	2,0734
2	65,169	4,2053	"	23	32,847	2,7215	2,0322
3	63,360	4,1243	"	24	31,800	2,6623	1,9912
4	61,576	4,0442	"	25	30,766	2,6041	1,9504
5	59,816	3,9652	"	26	29,748	2,5470	1,9099
6	58,080	3,8872	"	27	28,744	2,4909	1,8695
7	56,369	3,8103	"	28	27,754	2,4357	1,8295
8	54,683	3,7345	"	29	26,780	2,3819	1,7895
9	53,021	3,6596	"	30	25,819	2,3290	1,7499
10	51,383	3,5858	2,5852	31	24,873	2,2771	1,7104
11	49,770	3,5132	2,5413	32	23,942	2,2262	1,6712
12	48,182	3,4415	2,4977	33	23,025	2,1764	1,6322
13	46,618	3,3708	2,4543	34	22,122	2,1277	1,5934
14	45,079	3,3012	2,4111	35	21,234	2,0799	1,5550
15	43,564	3,2326	2,3681	36	20,361	2,0332	1,5166
16	42,073	3,1651	2,3253	37	19,502	1,9876	1,4785
17	40,608	3,0986	2,2828	38	18,658	1,9430	1,4406
18	39,165	3,0331	2,2405	39	17,827	1,8994	1,4029
19	37,749	2,9687	2,1984	40	17,013	1,8569	1,3655
20	36,216	2,9053	2,1565				

Une deuxième série d'expériences a eu pour objet la vérification spéciale de la loi de Dalton. M. Bunsen a déterminé le volume d'acide carbonique réduit à zéro et à la pression $0^m,76$ que l'eau absorbe sous diverses pressions; ce volume a varié dans le même rapport que la pression. Une autre vérification de la loi de Dalton a consisté à soumettre à l'absorption des mélanges gazeux de composition connue; si les coefficients d'absorption des deux gaz sont connus, la loi de Dalton permet de calculer la composition du mélange au moyen du volume du gaz absorbé. On fait ainsi une sorte d'analyse *absorptiométrique*, que l'on peut comparer à l'analyse eudiométrique. Les résultats de cette comparaison sont entièrement favorables à la loi de Dalton, ainsi que le tableau suivant le montre avec évidence :

Numéros de l'expérience.		Analyse absorptiométrique.	Analyse eudiométrique.
I.	Hydrogène.....	0,9207	0,9246
	Acide carbonique...	0,0793	0,0754
II.	Hydrogène.....	0,7333	0,7319
	Acide carbonique. .	0,2667	0,2681

L'analyse absorptiométrique ne peut être proposée comme une méthode analytique d'une exactitude égale à celle des méthodes chimiques, mais elle peut, dans certains cas, rendre des services qu'on demanderait vainement aux autres méthodes. Par exemple, on peut s'en servir pour démontrer que le gaz produit par l'action des alcalis hydratés sur les acétates alcalins est bien du véritable gaz des marais, identique au gaz naturel, et non un mélange d'hydrogène et de méthyle, comme il serait permis de le supposer, un tel mélange devant avoir les réactions eudiométriques du gaz des marais. En le soumettant à l'action de l'eau, on reconnaît qu'il a exactement le même coefficient d'absorption que le gaz des marais naturel. Dans tous les cas du même genre, la méthode absorptiométrique pourra servir à éclairer les chimistes sur la vraie composition des mélanges gazeux.

La connaissance exacte de la loi de l'absorption et des coefficients d'absorption peut conduire à quelques autres conséquences intéressantes. Elle fournit, par exemple, un moyen de contrôle pour les analyses des eaux gazeuses naturelles. Lorsque ces eaux, comme il arrive le plus souvent, ne sont que très-peu salines, elles doivent dissoudre à peu près la même quantité de gaz que l'eau pure, et par conséquent si elles arrivent à la surface du sol sans être soumises à la pression d'une colonne d'eau qui s'ajoute à la pression atmosphérique, elles devront contenir au plus les proportions suivantes d'acide carbonique :

à 0°.....	1796,7	centimètres cubes par litre.
à 5°.....	1449,7	»
à 10°.....	1184,7	»
à 15°.....	1002,0	»
à 20°.....	901,4	»

En admettant qu'il y ait dans 100 volumes d'air atmosphérique,

vol.
20,9512 d'oxygène,
79,0073 d'azote
et 0,0414 d'acide carbonique,

on trouve que l'air dissous dans l'eau de pluie doit être composé à diverses températures, comme l'indique le tableau suivant :

TEMPÉRATURE.	OXYGÈNE.	AZOTE.	ACIDE CARBONIQUE.
0°	63,20	33,88	2,92
5	63,35	33,97	2,68
10	63,49	34,05	2,46
15	63,62	34,12	2,26
20	63,69	34,17	2,14

Cependant malgré cette richesse relative en acide carbonique, l'eau de pluie qui tombe annuellement sur une plante est trop peu considérable pour lui apporter une quantité d'acide carbonique de quelque importance. Mais on peut remarquer que les sucs de la plante doivent absorber l'acide carbonique de l'atmosphère comme l'eau ordinaire; on conclut de là qu'un centimètre cube de séve doit contenir :

à 0°..... 0,000744 cent. cubes d'acide carbonique.
à 5°..... 0,000600 »
à 10°..... 0,000490 »
à 15°..... 0,000415 »
à 20°..... 0,000373 »

Il est digne de remarque que cette proportion soit d'autant plus forte que la température est plus basse. La loi d'absorption de l'acide carbonique tend à compenser le ralentissement de la végétation qui résulte de l'abaissement de la température.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Maxima.	Minima.	A MIDI.	A MIDI.
1	761,74	8,5	»	760,36	9,8	»	759,88	10,2	»	759,92	9,6	*9,1	759,76	9,8	9,3	758,92	9,9	9,4	10,4	5,6	Couvert.....	O.
2	759,51	9,6	8,2	759,61	10,0	9,5	760,33	7,4	*6,5	760,79[1]	7,0	*6,4	761,35	7,1	*6,5	761,28	7,2	*6,5	9,9	8,7	Couvert.....	O.
3	761,88	8,6	7,7	762,31	8,8	8,0	762,99	9,2	8,3	767,67	8,4	7,8	765,26	8,0	7,4	764,55	7,6	7,0	9,3	7,7	Couvert.	O. N. O.
4	765,63	6,0	5,8	765,47	8,2	7,5	764,92	8,9	7,8	765,24	7,6	6,9	765,30	7,0	6,3	765,50	6,6	6,0	9,1	5,7	Couv.; brouil. très-lég.	N. O.
5	766,03	6,7	6,1	765,69	8,6	7,8	765,27	8,3	7,5	765,47	7,4	6,5	766,23	7,0	6,6	766,27	6,9	6,6	9,1	4,5	Couvert; éclaircies....	O.
6	768,20	7,1	6,5	768,28	9,2	8,4	768,71	9,6	8,8	769,01	8,1	7,6	770,82	7,4	6,9	770,72	7,0	6,5	9,7	6,6	Couvert.....	O. S. O.
7	772,06	6,8	6,2	772,26	7,8	7,0	771,76	8,2	7,5	772,00	7,8	7,5	772,24	7,8	7,3	772,11	7,4	6,8	8,0	6,6	Couvert...	S. O.
8	771,82	6,1	5,3	771,36	5,1	4,4	770,39	4,0	3,2	769,95	3,6	3,0	769,85	3,8	3,0	769,77	3,6	3,0	8,2	5,9	Couvert.....	S. E.
9	769,12	1,4	1,0	768,47	4,6	3,4	767,79	4,5	3,5	768,55	4,4	3,6	768,85	4,0	3,4	768,79	4,0	3,5	4,9	1,1	Couvert..... ...	S. E.
10	769,65	5,2	*4,2	769,23	6,3	5,1	769,17	6,1	5,0	769,59	3,8	3,3	769,94	2,0	1,3	769,48	1,0	0,2	6,2	4,2	Quelq. nuag.; vap.; sol.	N. E.
11	769,33	—0,2	—0,8	768,52	2,0	1,5	768,28	2,8	2,1	767,94	1,4	1,5	768,25	—0,2	—0,4	768,63	—1,7	—1,2	2,4	—0,7	Beau ; soleil; vapeurs.	N. E.
12	»	»	»	769,79	0,1	—0,5	769,70	2,1	1,2	769,68	1,5	1,3	770,44	1,6	1,2	770,25	1,6	1,5	2,3	»	Beau; soleil; vap. lég..	N. E.
13[2]	770,23	2,6	2,0	769,25	4,0	3,3	768,17	4,1	3,4	767,93	3,2	2,8	767,35	3,0	2,8	767,07	3,0	2,5	4,7	0,5	Larges éclairc.. soleil.	E. N. E.
14	767,86	1,7	1,2	767,82	3,7	2,8	767,76	3,7	3,0	768,11	1,5	1,1	769,27	0,2	—0,1	769,42	—0,4	—1,3	3,8	1,2	Pr. comp. couv. de str.	N.
15	768,31[3]	0,3	—0,1	767,44	1,4	0,4	765,87	2,2	1,7	765,14	2,2	1,7	764,22	2,2	1,6	762,92	1,9	1,5	2,4	—3,1	Couv.; qq. floc de n..	O.
16	759,83	1,3	0,7	758,66	3,0	2,2	757,42	3,6	2,9	756,28	2,6	2,0	755,46	2,0	1,1	754,92	0,6	—0,2	4,0	—0,8	Couvert..... ...	O.
17	756,06	—7,8	—7,7	756,12	—8,2	—8,3	755,91	—6,2	—6,7	756,23	—6,3	—7,0	756,51	—6,7	—7,0	756,49	—7,4	—8,0	4,8	—9,0	Nuag. au S.; écl. au N.	N. E.
18	757,04	—8,8	—9,3	756,63	—7,4	—7,7	755,57	—6,8	—7,5	756,59	—7,8	—8,5	756,36	—9,2	—8,5	755,91	—10,2	- 0,5	—6,6	—9,0	Beau.....	E. N. E.
19	755,78	-10,7	-12,2	755,22	—9,6	-10,2	753,68	—7,7	—8,0	753,14	—9,2	—9,5	752,27	—9,2	—9,7	751,37	—9,4	—9,8	—7,5	-10,9	Beau.....	N. O.
20	751,70	—8,9	—8,9	751,27	—9,2	—9,5	750,73	—8,4	—9,0	751,10	-11,4	*-11,2	752,01	-11,8	*-11,7	»	»	»	—8,3	—9,9	Couv.; neige assez ab.	N. O.
21	754,64	-11,5	-11,7	754,64	—7,2	—8,6	754,71	—8,3	—9,0	755,77	-10,4	-10,6	756,60	-11,8	-12,0	756,37	-11,0	-12,2	—7,0	-13,3	Beau ; air vaporeux...	N.
22	756,24	—4,2	—4,6	755,90	—1,4	—2,0	756,51	0,5	—0,5	756,86	—0,8	—1,5	757,51	—1,0	—1,6	756,96[4]	—0,4	—0,5	0,9	-12,6	Couvert; neige.....	S. E.
23	754,56	—0,8	*0,1	753,94	2,0	*1,2	753,42	2,6	*1,8	753,92	1,8	1,0	754,51	1,2	0,8	753,16	—0,1	—0,5	3,8	—1,2	Couvert.....	S. O.
24	755,35	—0,4	—1,0	755,75	0,4	—0,3	756,76	—0,8	—1,3	756,96	—3,2	—3,6	756,84	—2,2	—2,5	757,78	—2,8	—3,4	0,3	—1,9	Couvert...	O.
25	758,53	—3,4	—4,0	757,85	2,4	1,0	756,72	2,4	1,2	756,37	1,0	0,4	757,07	—0,2	—0,9	757,22	—1,8	—2,4	3,6	—6,1	Couv.; éclaircies à l'E.	N. O.
26	757,29	—1,8	—2,4	757,16	1,5	0,2	756,72	1,8	0,8	756,70	—0,8	—1,3	756,80	—1,1	—1,8	756,62	—1,8	—2,5	2,2	—2,9	Couvert.....	N. N. O
27	756,67	—5,4	—6,0	755,40	—1,5	—2,2	755,02	—0,1	—1,2	755,08	—3,8	—4,0	755,03	—4,2	—4,6	754,87	—4,4	—5,2	1,5	—6,3	Beau; vapeurs.....	N. N. E.
28	755,23	—6,2	—6,8	755,33	—6,6	—7,2	754,77	—5,6	—5,2	754,55	—6,3	—6,5	754,47	—7,4	—8,2	754,14	—7,8	—8,0	—0,3	—7,3	Couvert; brumeux.....	N. O.
29	751,74	-11,8	-12,6	751,08	—8,1	—8,7	748,67	—4,8	—5,3	748,01	—5,7	—6,2	746,89	—7,6	—7,9	746,21[5]	—7,4	—7,5	—4,8	—8,2	Beau.....	S.
30	748,32	—6,6	—7,3	748,50	—2,9	—4,5	748,25	—2,9	—3,6	747,53	—4,0	—4,2	747,14	—4,2	—4,5	746,18	—4,4	—5,0	—2,4	11,7	Vapeurs; soleil..... ..	E. N. E.
31	743,43	—0,8	-*1,5	742,19	1,0	*-0,2	740,14	4,1	*2,6	739,12	4,4	*3,6	738,75	5,0	*4,5	741,14	5,2	4,6	5,3	—6,1	Couvert; pluie fine....	S. S. E.

(1) Observation faite à 9 h. 10 m. du soir. (2) Cette observation a été faite à à minuit moins 10 m. (3) Cette observation a eu lieu à 10 h. 40 m. (4) Cette observation a été faite à minuit moins 10 m. (5) Cette observation a eu lieu à minuit moins 10 m.

Quantité de pluie tombée pendant le mois : Cour, 28mm,52 ; terrasse, 23mm,48.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XLIII. (3e Série.)

Pages.

Recherches sur les métaux, et en particulier sur l'aluminium et sur une nouvelle forme du silicium ; par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 5

Note additionnelle pour servir de complément au précédent Mémoire ; par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 33

Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme ; par M. VERDET 37

Note sur le retour périodique des étoiles filantes aux 9, 10 et 11 août ; par M. COULVIER-GRAVIER 44

Recherches chimiques sur les os ; par M. E. FREMY 47

Recherches sur la destruction de l'Eumolpe de la vigne, dit vulgairement *Écrivain ;* par M. P. THENARD 108

Description d'un nouveau polariscope, et recherches sur les doubles réfractions peu énergiques ; par M. A. BRAVAIS .. 129

Recherches sur la végétation, entreprises dans le but d'examiner si les plantes fixent dans leur organisme l'azote qui est à l'état gazeux dans l'atmosphère ; par M. BOUSSINGAULT. 149

Recherches sur la digestion des matières amylacées ; par M. BLONDLOT 223

Note sur la solubilité du carbonate de soude ; par M. PAYEN. 233

Sur la combinaison du méthyle avec le tellure. Lettre de M. WOHLER à M. DUMAS 234

Observations météorologiques du mois de novembre 1854 .. 256

Action de l'iodure de phosphore sur la glycérine ; par MM. MARCELLIN BERTHELOT et S. DE LUCA 257

Recherches sur des combinaisons chlorées dérivées des sulfures de méthyle et d'éthyle ; par M. ALFRED RICHE 283

Mémoire sur la chaleur que développe l'électricité par son passage à travers les fils métalliques; par M. VIARD..... 304
Mémoire sur les lois de l'écoulement des gaz à travers les pores du ciment, et sur son emploi dans la conduite du gaz de l'éclairage; par M. VIARD..... 314
Sur les mouvements imprimés par un aimant aux liquides traversés par les courants; par M. JAMIN..... 334
Observations météorologiques du mois de décembre 1854. 384
Sur la formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène; par M. BERTHELOT..... 385
Observations sur la sursaturation des dissolutions salines; par M. HENRI LOEWEL..... 405
Supplément à l'Instruction sur les paratonnerres, présenté par la Section de Physique: MM. BECQUEREL, BABINET, DUHAMEL, DESPRETZ, CAGNIARD DE LATOUR, POUILLET rapporteur..... 432
Note spéciale pour les nouvelles constructions du Louvre; Commission composée de MM. BECQUEREL, BABINET, DUHAMEL, DESPRETZ, CAGNIARD DE LATOUR, REGNAULT, DE SENARMONT, POUILLET rapporteur..... 455
Rapport sur les pointes de paratonnerres présentées par MM. *Deleuil* père et fils; Commission composée de MM. BECQUEREL, BABINET, DUHAMEL, DESPRETZ, CAGNIARD DE LATOUR, REGNAULT, DE SENARMONT, POUILLET rapporteur... 462
Note sur certaines propriétés physiques du bismuth cristallisé ou soumis à la compression; par M. CH. MATTEUCCI.. 467
Méthode d'analyse des bronzes et des laitons; par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.. 4
Note sur la réduction de l'oxyde de zinc et des alcalis; par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE..... 477
Note additionnelle à un Mémoire sur les lois de l'écoulement des gaz à travers les pores du ciment; par M. VIARD.... 482
Analyse des feuilles positives en photographie; par M. ALPH. DAVANNE..... 485
Remarque à l'occasion d'une Note de M. *Payen* relative à la solubilité du carbonate de soude..... 488
Observations météorologiques du mois de janvier 1855.... 508

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Pages.

Sur l'isomorphisme des combinaisons homologues; par M. Titus von Alth 117
Nouveau bouillon pour les malades; par M. J. Liebig.... 120
Sur un moyen d'améliorer le pain bis (pain de seigle, pain de munition), et de lui enlever son acidité; par M. J. Liebig 122
Sur les periodures des ammoniums composés; par M. Weltzien 123
Sur un nouveau corps renfermant les éléments de l'aldéhyde-ammoniaque et de l'acide prussique; par M. Ad. Strecker. 237
Sur quelques nouvelles combinaisons de l'acide lactique; par M. Strecker.... 238
Recherches sur les tungstates; par M. W. Lotz..... 246
Sur un mode de formation particulier de l'acide propionique; par M. A. Strecker..... 340
Sur quelques combinaisons d'hydrargyréthyle et d'hydrargyrométhyle; par M. A. Strecker..... 343
Recherches sur quelques combinaisons doubles du sulfhydrate de sulfocyanure d'allyle (sulfhydrate d'essence de moutarde); par M. H. Will..... 344
Sur l'alcool cuminique; par M. C. Kraut..... 347
Nouvelles recherches sur l'alcool benzoïque; par M. Cannizaro. 349
Sur la phillyrine; par M. C. Bertagnini..... 351
Dosage du cuivre par les liqueurs titrées; par M. C. Mohr. 352
Sur les volumes spécifiques des combinaisons liquides; par M. Hermann Kopp..... 353
Sur un nouveau sel d'urée; par M. O. Beckmann..... 366
Sur les combinaisons des acétones avec les bisulfites alcalins; par M. Limpricht..... 488
Sur l'aldéhyde caprylique; par M. Limpricht..... 490
Note sur la trinitroglycérine; par M. A.-W. Williamson.. 491
Théorie des combinaisons glycériques; par M. Wurtz..... 492

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

Pages.

Mémoire sur le passage de la chaleur rayonnante à travers les cristaux; par M. KNOBLAUCH..... 124

Note sur la polarisation circulaire produite par le chlorate de soude; par M. MARBACH..... 252

Mémoire sur la contraction des muscles de la vie animale et sur la vitesse de propagation de l'action nerveuse; par M. HELMHOLTZ..... 367

Note sur un moyen d'accroître certains effets de l'électricité d'induction; par M. GROVE..... 379

Note sur les observations du pendule exécutées dans les mines de Harton pour déterminer la densité moyenne de la terre; par M. AIRY..... 381

Mémoire sur la loi de l'absorption des gaz par les liquides; par M. BUNSEN..... 496

Table des matières du tome XLIII..... 509

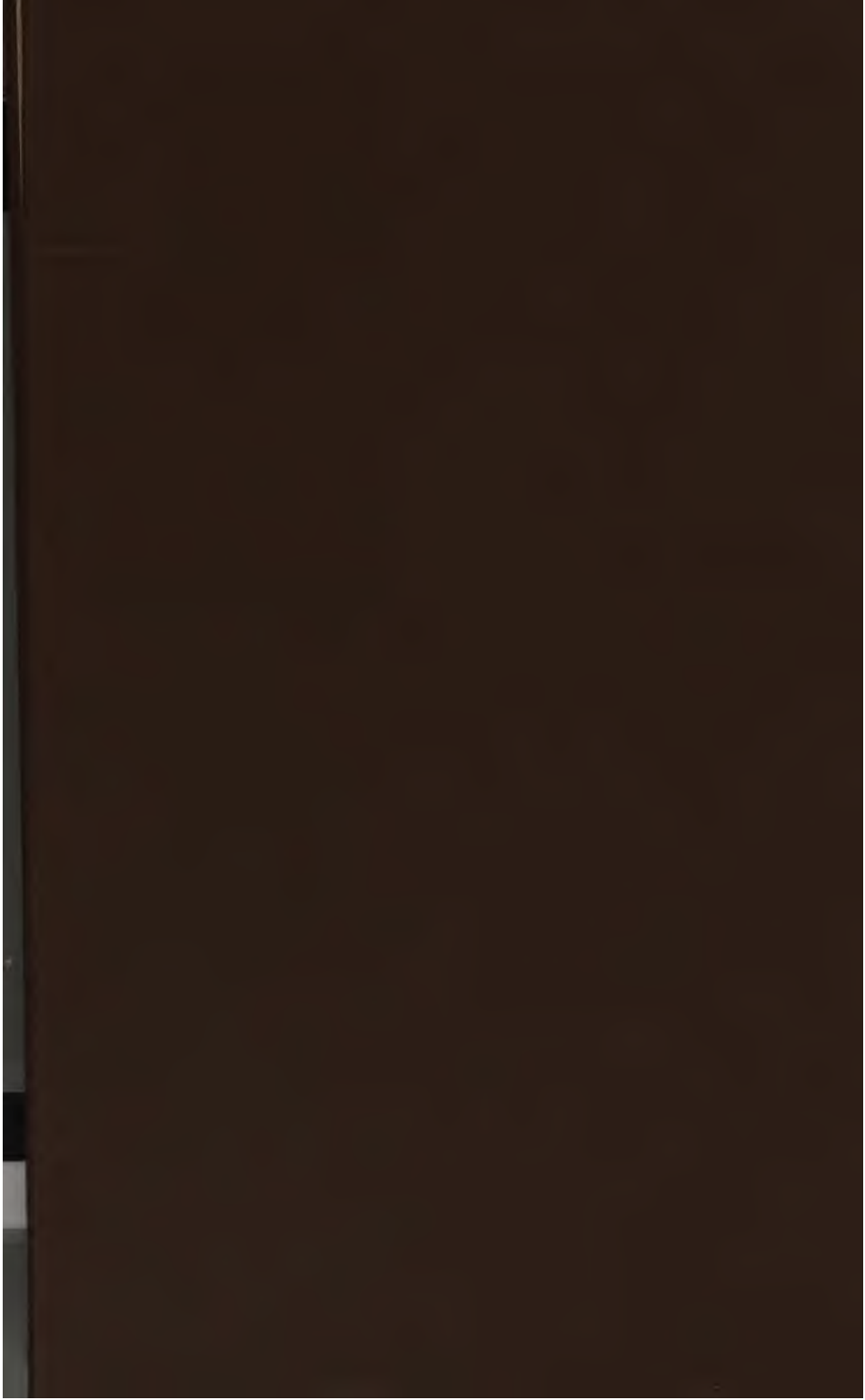
PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme. — Courbe représentant les nombres horaires moyens des étoiles filantes à minuit pour les nuits du 10 au 11 août.

Pl. II. — Recherches sur la végétation.

ERRATUM.

Page 157, ligne 17, *au lieu de* quelques décimètres cubes, *lisez* quelques décilitres cubes.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE-TROISIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.